SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 37

N° DE SÉRIE : 34

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Titre de Docteur-Ingénieur

par

Monsieur DIBBE Badie
Assistant à la Faculté d'Agronomie de Damas

Les carbonates des sols calcaires et leur comportement en présence de solution de phosphates de potassium

---

Soutenue le 1er Juin 1973 devant la Commission d'Examen

M. G. CLAUSTRES	Président
M. J. LANG M. M. COPPENET M. J. ESTEOULE	Examinateurs

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 37

N° DE SÉRIE : 34

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Titre de Docteur-Ingénieur

par

Monsieur DIBBE Badie
Assistant à la Faculté d'Agronomie de Damas

Les carbonates des sols calcaires et leur comportement en présence de solution de phosphates de potassium

---

Soutenue le 1er Juin 1973 devant la Commission d'Examen

M. G. CLAUSTRES	Président
M. J. LANG M. M. COPPENET M. J. ESTEOULE	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

.....

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

.....

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J. C.
M. MIGNOT A.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. NEDELEC J. C.
M. VERJUS J. P.
M. TRILLING L.
M. FERRAND D.
M. GUIVARC'H Y.
M. KEANE M. (M. C. associé)
M. GILDELAMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J. Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST

M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P. Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M. A.

Chimie

M. VENE J.
M. LE MOAL H.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. MARTIN G.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.
M. TOUFFET

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

Le Gouvernement Syrien m'a donné la possibilité de parfaire mes études supérieures dans la spécialité "Agronomie" en m'autorisant à préparer une thèse d'Ingénieur-Docteur en France.

Je voudrais lui exprimer ici l'hommage de ma profonde gratitude.

J'espère pouvoir honorer la confiance qu'il a bien voulu placer en moi et je mets dès à présent toutes les connaissances que j'ai acquises au service du développement scientifique de mon pays.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur LANG

Je dédie cette thèse

à mes Parents

à toute ma famille

et à tous ceux qui me sont chers

A la mémoire de mon camarade MAZHAR.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale C de la Faculté des Sciences de RENNES sous la direction de Monsieur le Professeur J. LANG.

Je voudrais exprimer ici à mon Maître toute ma reconnaissance pour son aide bienveillante et ses encouragements constants.

Je prie Monsieur le Professeur CLAUSTRES qui a bien voulu accepter de juger ce travail d'agréer mes très respectueux sentiments.

Ma reconnaissance ira également à Monsieur le Professeur CHARLES, ancien directeur de l'I.N.R.A. de Rennes et à Monsieur le Professeur RUELLAN, son directeur actuel pour la facilité avec laquelle ils m'ont permis de travailler dans leurs laboratoires.

Que Monsieur le Professeur COPPENET, directeur de l'I.N.R.A de Quimper et Monsieur le Professeur ESTEOULE de l'I.N.S.A. de Rennes veuillent bien agréer l'expression de ma gratitude pour l'honneur qu'ils me font de participer au Jury de cette Thèse.

Je remercie aussi Monsieur Jean DAVID, Docteur ès-Sciences, mon compagnon de laboratoire pour les conseils judicieux particulièrement sur les problèmes chimiques, qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Que tous mes camarades et les techniciens du laboratoire de Chimie Minérale C et du laboratoire de Pédologie de l'I.N.R.A. veuillent bien trouver ici le plaisir que j'ai eu de travailler avec eux.

SOMMAIRE

PAGE

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE

DETERMINATION DES TYPES ET FORMES DES PRINCIPAUX CARBONATES DES SOLS CALCAIRES ETUDIES

INTRODUCTION 4

CHAPITRE I -CARACTERISATION DES SOLS 5

CHAPITRE II -ETUDE DES CARBONATES DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES 19

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'ACTION DES SOLUTIONS DE PHOSPHATES DE POTASSIUM SUR DIVERS CARBONATES

INTRODUCTION 24

CHAPITRE III-METHODES OPERATOIRES ET ANALYTIQUES 26

CHAPITRE IV - ACTION DES SOLUTIONS DE PHOSPHATE MONOPOTASSIQUE SUR DIVERS CARBONATES 30

CHAPITRE V - ETUDE PAR PERCOLATION DES SOLUTIONS 47

CHAPITRE VI - ACTION DES SOLUTIONS DE PHOSPHATE DIPOTASSIQUE SUR LES CARBONATES 81

CHAPITRE VII- ETUDE DE PHOSPHATES DOUBLES 103

CONCLUSION - 115

BIBLIOGRAPHIQUE -..... 118

INTRODUCTION

La rétention des engrais par les sols est à l'origine de ce travail et constitue un des multiples problèmes posés à l'agronomie. Le phosphore est un des dix éléments absolument indispensables à la vie et les phosphates solubles incorporés à la terre comme engrais réagissent avec les constituants de celle-ci pour donner naissance à des composés moins solubles. Divers auteurs ont déjà étudié ce problème mais leurs méthodes ne sont pas toujours comparables et leurs conclusions quant aux phases formées et à leur état physique, divergent largement. Dans certains cas même, la présence de phosphates est affirmée sans qu'aucune preuve radiocristallographique n'ait pu être fournie.

L'étude de la dynamique du phosphore a permis de constater deux sortes de phénomènes : la rétention et la rétrogradation des phosphates qui se manifestent dans tous les sols. Seule l'importance relative de ces deux phénomènes varie dans de larges proportions.

- Dans les sols latéritiques et les sols argileux il se produit rapidement une insolubilisation complète des phosphates.

- En sols calcaires la rétention est rapide, mais la rétro-

gradation est lente et quelquefois limitée (39).

- Les sols bruns des zones tempérées peuvent retenir une fraction importante de phosphate sous forme non rétrogradée c'est-à-dire soluble (18) (19).

De nombreux auteurs ont examiné le comportement des ions phosphoriques en présence de différents minéraux des sols en utilisant des systèmes simples : carbonate de calcium (calcite) (27) (28) (31) (33) (35) (38), oxyde d'aluminium et de fer (13) (14) (16) (17). La dolomie et l'aragonite n'ont jamais été étudiées à notre connaissance. Ces méthodes permettent de mettre en évidence certains mécanismes qui détermineront l'évolution des engrais dans les systèmes plus complexes que sont les sols. Ceux-ci, en effet, contiennent toujours de nombreux minéraux et les solutions qui les imprègnent d'autres cations que Ca^{++}.

D'autres chercheurs (12) (20) (22) (25) (33) (35) (36) ont étudié l'évolution des phosphates calciques en présence de $CaCO_3$ (calcite) et ont constaté que la forme finale de cette évolution est l'hydroxylapatite $(Ca_{10}(PO_4)_6OH)_2$, le phosphate tricalcique hydraté $Ca_9H(PO_4)_6(OH)$ ou le phosphate octacalcique $Ca_8H_2(PO_4)6$.

De tous ces résultats, on peut déduire que les réactions entre phosphates et carbonates en sols calcaires fournissent de nombreuses espèces chimiques définies dont certaines sont amorphes.

Les études précédentes ont négligé la présence des autres minéraux carbonatés qui peuvent être relativement abondants dans les sols (Dolomie, Ankérite ...).

D'autre part, la preuve expérimentale directe de la formation de phosphates de calcium non solubles n'a pas toujours été apportée.

Enfin, le comportement des ions phosphoriques en présence de Ca^{++} et des ions métalliques tels que Mg, Mn, Fe, K n'a jamais été étudié.

Nous avons adopté une démarche inverse en considérant d'abord le sol et les ions issus de ses minéraux constitutifs. Il nous a semblé indispensable d'étudier l'interaction entre les solutions de phosphates et ces minéraux qui peuvent donner des réactions nouvelles et former notamment des phosphates complexes plus ou moins solubles que les phosphates de calcium connus. Ces espèces nouvelles pourraient intervenir pour retarder la rétrogradation des engrais phosphatés. Notre travail se divise donc en deux parties.

Dans la première, nous avons étudié différents échantillons de sols calcaires provenant du pourtour du bassin méditerranéen. Nous les avons soumis à diverses analyses physicochimiques et pour déterminer les minéraux constitutifs des échantillons et de chacune de leurs différentes fractions granulométriques. Nous avons recoupé nos résultats par l'analyse radiocristallographique.

La seconde partie est consacrée à l'étude des réactions et des phénomènes qui interviennent entre les minéraux détectés précédemment et des solutions diversement concentrées de phosphates. Nous voulions notamment analyser le rôle de différents facteurs sur la rétention de ces phosphates et leur désorption. Nous nous proposions d'examiner l'influence des ions potassium et magnésium en présence d'ions calcium sur la formation d'espèces chimiques non encore aperçues. Nous avons pu montrer que des phosphates doubles interviennent dans certaines conditions et nous avons étudié quelques unes de leurs propriétés.

PREMIERE PARTIE

DETERMINATION DES TYPES ET FORMES DES PRINCIPAUX CARBONATES DES SOLS CALCAIRES ETUDIES

INTRODUCTION

La plupart des travaux antérieurs sur l'évolution des phosphates dans les terrains calcaires ont été effectués en employant du carbonate de calcium précipité ou des échantillons de sols assez mal définis. Nous désirions donc préalablement à notre étude, préciser la constitution d'un sol calcaire. Nous avons examiné quelques échantillons assez représentatifs prélevés en Syrie (4), Afrique du Nord (1) et France (1).

Nos analyses ont porté sur l'ensemble et sur quelques fractions granulométriques. Il nous semblait en effet intéressant de vérifier quelle était la proportion de carbonate de calcium ou de magnésium dans ces diverses fractions et de voir notamment si certaines d'entre elles en étaient pratiquement exemptes.

Cette étude a été conduite par les méthodes habituelles de la pédologie et de la géologie recoupées par l'analyse radiocristallographique.

CHAPITRE I

CARACTERISATION DES SOLS

I.- METHODES D'ETUDE

Afin de réaliser cette détermination, un certain nombre d'analyses ont été effectuées sur différents échantillons de sols calcaires.

A - Choix des échantillons

1°) Raisons du choix :

Notre travail a porté sur quelques échantillons de sol provenant de régions où les conditions géologiques et écologiques nous paraissaient différentes. Cependant pour des raisons de commodité, nous nous sommes limités aux terres calcaires de quelques pays méditerranéens. En outre, dans ces mêmes zones, les prélèvements ont été éxécutés en terre cultivée et vierge.

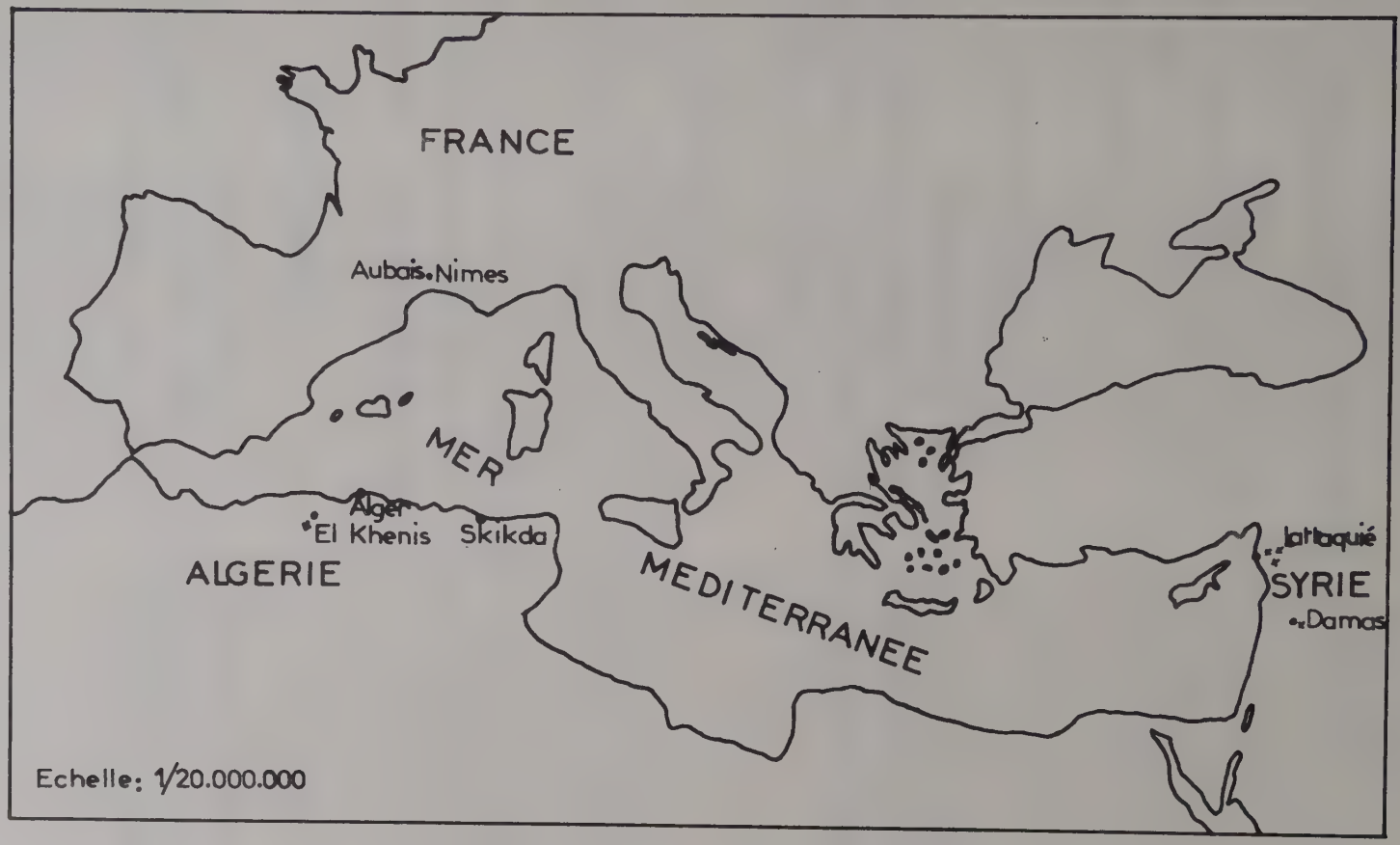

FRANCE
Aubais
Nimes
MER
Alger
El Khenis
Skikda
ALGERIE
MEDITERRANEE
Lattaquié
SYRIE
Damas
Echelle: 1/20.000.000

Fig. 1

2°) Lieux de prélèvements :

Leur localisation est indiquée sur la carte de la figure 1.

Echantillon n° 1 (du village de Knenasse)

L'échantillon n° 1 provient de la région de Lattaquié (Syrie), près de la côte méditerranéenne. Il concerne la couche arable (entre 0 et 30 cm) d'un sol brun calcaire dont la roche-mère est une craie poreuse.

Echantillon n° 2

L'échantillon n° 2 a été prélevé dans des sols de l'Ecole d'Agronomie (Bouka) en Syrie . Il s'agit de la couche arable (0-30 cm environ) d'un sol brun calcaire riche en argile dont la roche-mère est dolomitique.

Echantillon n° 3

Ce prélèvement a été effectué dans la couche 30-60 cm à Saint-Jouin dans la même région que l'échantillon n° 2.

En résumé : ces trois échantillons prélevés près de la côte méditerranéenne à différentes altitudes, ont évolué sur des roches-mères calcaires plus ou moins dolomitiques.

Echantillon n° 4

L'échantillon n° 4 a été prélevé dans la région de Sebaah-Damas dans la couche arable entre 0 et 40 cm d'un sol brun calcaire à encroûtement calcaire : la roche-mère est un calcaire tendre.

Echantillon n° 5

Cet échantillon a été prélevé à Aubais dans le Gard (France), dans la vallée du Vidourle à droite de la route Aubais-Lunel. Il s'agit d'une rendzine à très forte effervescence (riche en calcaire actif).

Groupe V/II sous groupe 112 de la classification du C.P.C.S. 1967 (40).

Echantillon n° 6

L'échantillon n° 6 provient du périmètre irrigable du Haut Cheliff (El-Khemis) en Algérie. Il a été prélevé dans les alluvions récentes déposées par ce fleuve, entre 0 et 30 cm environ, d'un sol brun calcaire vertique. Il s'agit du groupe V/12 sous groupe 124 de la classification C.P.C.S. 1967 (40).

B - Analyses effectuées

- Réaction du sol : méthode électrométrique.
- Granulométrie : méthode internationale.
- Calcaire total : méthode de Calcimétrie Bernard.
- Calcaire actif : méthode Drouineau.
- Phosphore assimilable : méthode Joret-Hebert.
- Phosphore total : par attaque nitrique.
- Fer et Magnésium totaux : par attaque triacide (méthode O.R.S.T.O.M. Dabin).
- Identification des argiles : par les rayons X.

C - Appareillage

- pH mètre.
- Calcimètre de Bernard.
- Calorimètre.
- Absorption atomique.
- Appareil de diffraction des R.X.

II.- CARACTERES ANALYTIQUES

1.- Réaction du sol :

Les valeurs des $pH(H_2O)$, des pH(KCl) et de la différence de $pH(H_2O)$-pH(KCl) des échantillons étudiés sont consignées dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU I

pH des sols étudiés

Echantillon	N°	$pH(H_2O)$	pH(KCl)	$pH(H_2O)$-pH(KCl)
Lattaquié	1	8,05	7,38	0,67
Bouka	2	7,98	7,27	0,71
Saint-Jouin	3	7,60	7,18	0,42
Damas	4	8,41	8,15	0,26
Aubais	5	8,09	7,56	0,53
El-Khemis	6	8,3	7,37	0,93

On remarque que pour tous les échantillons, à l'exception du n° 6, la différence entre le $pH(H_2O)$ et le pH(KCl) est relativement faible. Il s'agit donc de sols dont le complexe absorbant est faiblement désaturé.

2.- Dosage des carbonates totaux et du calcaire actif :

Le tableau suivant rassemble pour chacun des échantillons des différentes provenances les valeurs des teneurs en carbonates totaux et en calcaire actif.

TABLEAU II

Teneur des échantillons en carbonates totaux et calcaire actif

Echantillon	N°	Carbonates totaux	Calcaire actif
Lattaquié	1	63,9	19,5
Bouka	2	54,8	18,9
Saint-Jouin	3	50,6	18,9
Damas	4	70,1	14,6
Aubais	5	64,6	15,2
El Khemis	6	20,8	2,5

3.- Analyse granulométrique

La détermination du pourcentage des quatre fractions granulométriques inférieures à 2 mm a été faite par la méthode internationale légèrement modifiée. Les fractions déterminées sont les suivantes :

- (A) Argile : particules inférieures à 2 µ.
- (L) Limon : particules dont le diamètre est compris entre 2 et 50 µ.
- (Sf) Sable fin : particules dont le diamètre est compris entre 50 et 200 µ.
- (Sg) Sable grossier : particules dont le diamètre est compris entre 200 µ et 2 mm.

Le dispersant employé est l'hexamétaphosphate de sodium.

Dans le but d'éviter la désagrégation des particules grossières de carbonates, nous avons apporté les modifications suivantes :

- la quantité d'eau a été augmentée de 25 %.
- la vitesse et le temps d'agitation ont été diminués. Les flacons ont été agités mécaniquement pendant 45 minutes à raison de 35 tours par minute.

Les fractions inférieures à 50 µ (argile-limon) sont déterminées avec la pipette de Robinson (42).

Les sables (fins et grossiers) sont lavés par décantations successives et fractionnés par tamisage à sec.

Les résultats de l'analyse granulométrique sont consignés dans le tableau ci-après.

TABLEAU III

Résultats de l'analyse granulométrique

Echantillon	N°	Argile < 2 µ	Limon (2-50 µ)	Sables fins (50-200 µ)	Sables grossiers (200 µ - 2 mm)
Lattaquié	1	20	37,5	30,25	12,1
Bouka A	2	32,9	50	14,7	2,1
Bouka B	3	32,7	50,4	14	2
Damas	4	10,6	45,7	28,4	15,05
Aubais	5	18	23	44,85	13,6
El-Khemis	6	50	25	19,55	3,80

4.- Dosage des carbonates totaux dans les différentes fractions granulométriques

En utilisant la méthode calcimétrique, nous avons dosé les carbonates totaux dans les quatre fractions granulométriques : argile, limon, sables fins et sables grossiers. Les résultats sont exprimés en % de $CaCO_3$.

TABLEAU IV

Pourcentage de carbonates exprimés en $CaCO_3$ dans les différentes fractions granulométriques

		Carbonates en % dans la fraction			
Echantillon	N°	< 2 µ	2 à 50 µ	50 à 200 µ	200 µ à 2 mm
Lattaquié	1	33,5	75,0	75,0	80
Bouka A	2	33,3	70,83	77,08	59,9
Bouka B	3	30,5	69,4	76,3	58,7
Damas	4	53,4	76,3	72,2	80,56
Aubais	5	25	72,3	76,3	80,56
El-Khemis	6	9,72	14,5	22,2	20,8

5.- Identification des minéraux argileux

Les minéraux argileux de nos échantillons ont été identifiés sur des agrégats orientés par diffraction des rayons X.

a) Décarbonatation des échantillons

Cette décarbonatation s'effectue par addition lente d'une solution chlorhydrique (HCl concentré additionné

d'un égal volume d'eau) à notre échantillon préalablement additionné d'eau distillée, de façon à ce que la solution réagissante n'ait à aucun moment une normalité supérieure à 0,06N. Au cours de cette opération, le mélange est agité constamment à l'aide d'un agitateur magnétique.

La décarbonatation est terminée, lorsque le pH se stabilise pendant un certain temps aux environs de pH 3.

La décarbonatation terminée, l'échantillon est lavé à l'eau distillée et dispersé au citrate de sodium.

b) Préparation des agrégats

Les argiles dispersées sont saturées en calcium à l'aide d'une solution de chlorure de calcium. Après saturation, la préparation est lavée à l'eau distillée jusqu'à dispersion des argiles.

Cette suspension est déposée sur une lame de verre de telle façon que les feuillets argileux soient parallèles à la plaque de verre.

L'examen au diffractomètre de cette préparation permet d'obtenir la série de réflexions basales (001), utilisée pour la détermination des minéraux argileux.

c) Traitements

Les échantillons ainsi préparés sont utilisés à l'état naturel et après les traitements suivants :

- Chauffage à 550°C pendant une heure, pour détruire la kaolinite et mettre en évidence la chlorite dont la réflexion à 001 se stabilise à 13,8 Å.

- Gonflement à l'éthylène-glycol sous pression de vapeur saturante à 70°C, pendant deux heures pour mettre en évidence les argiles gonflantes : montmorillonite et éventuellement les chlorites gonflantes (43).

Le tableau V donne la minéralogie des argiles des sols considérés.

TABLEAU V

Minéraux argileux des sols étudiés

Lattaquié	- Montmorillonite. - Kaolinite - Attapulgite.
Bouka A	- Montmorillonite. - Kaolinite - Illite. un peu de chlorite.
Bouka B	- Montmorillonite. - Kaolinite - Illite. un peu de chlorite.
Damas	- Montmorillonite avec quelques feuillets de chlorite irrégulièrement interstratifiés. - Kaolinite - Illite - Attapulgite.
El-Khemis	- Montmorillonite et chlorite parfois interstratifiées irrégulièrement. - Kaolinite. - Illite.
Aubais	- Montmorillonite - Kaolinite - Illite

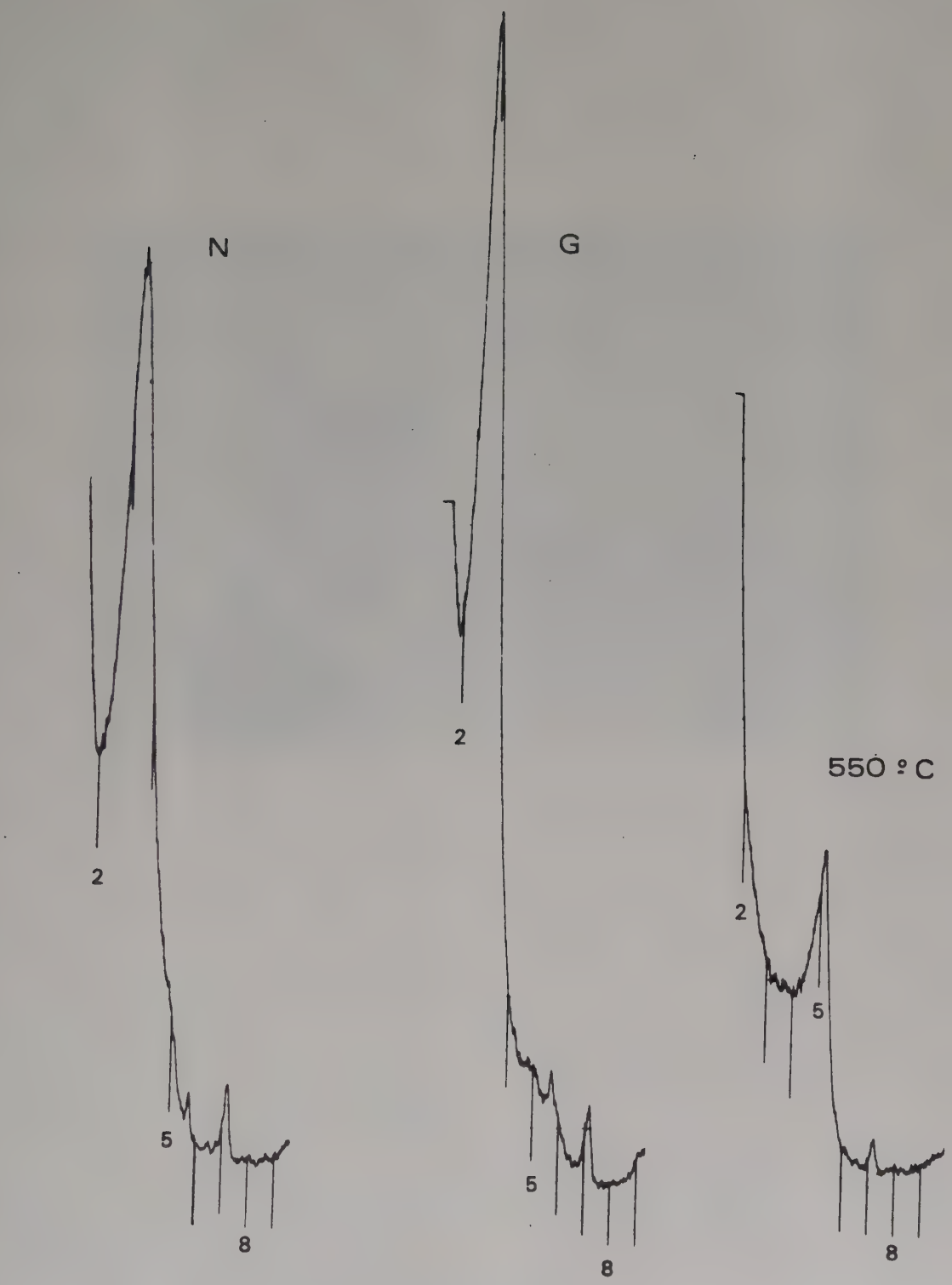


Fig. 2

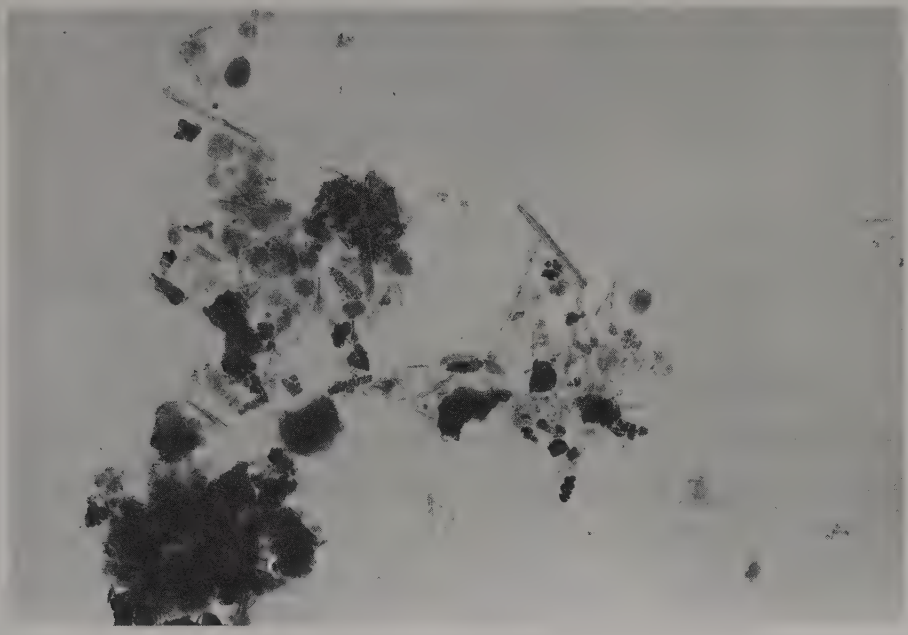


Fig. 3

G x 20700

A titre d'exemples, la figure 2 donne les diagrammes de diffraction obtenus avec l'échantillon de Lattaquié tandis que la figure 3 montre la morphologie en lattes de l'attapulgite de Damas (échantillon numéro 4).

6.- Dosage du phosphore

- Phosphore assimilable

L'acide phosphorique assimilable est celui qui est susceptible d'être mis rapidement à la disposition du végétal.

Suivant la réaction du sol, différentes méthodes sont utilisées. Dans le cas des sols calcaires, la méthode d'extraction à l'oxalate d'ammonium préconisée (41) est la plus fréquemment utilisée en France. Le dosage du phosphore extrait se fait par colorimétrie au sulfomolybdate d'ammonium en présence d'acide ascorbique.

- Phosphore total

Le phosphore total est extrait par attaque à l'acide nitrique concentré à chaud (55). Le dosage est effectué de la même façon que pour le phosphore assimilable. La quantité de phosphore total dosée est la somme du phosphore assimilable plus le phosphore combiné (minéral et organique).

Les résultats de ces dosages sont consignés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Résultats des dosages de phosphore, de magnésium et de fer

Echantillon	N°	P. assimilable en P_2O_5 °/oo	P. total P_2O_5 °/oo	Mg °/oo	Fe °/oo
Lattaquié	1	0,053	0,50	6,5	15,5
Bouka A	2	0,020	0,58	21	31
Bou..a B	3	0,020	0,46	20,6	30
Damas	4	0,082	0,62	4,30	12
Aubais	5	0,055	0,40	22,85	12,5
El-Khemis	6	-	-	9,35	38

7.- Dosage du fer total et du magnésium

Méthode employée

Attaque triacide, préconisée par Dabin (44), utilisée en laboratoire des services scientifiques centraux de l'O.R.S.T.O.M.

Principe de la méthode

Le réactif triacide dissout les silicates hydratés et les sesquioxydes dans les sols, les argiles et les roches altérées. Après l'attaque, il reste un résidu constitué de minéraux inaltérés en particulier de quartz.

Mode opératoire

Le réactif triacide est constitué de :

- Acide sulfurique concentré	- 2 parties	30 cc
- Acide nitrique concentré	- 3 parties	
- Acide chlorhydrique concentré		20 cc

L'attaque se fait dans un bécher placé sur une plaque chauffante contenant un gramme de sol et le mélange de triacide. Elle est poursuivie jusqu'à mise à sec. Cette opération est répétée plusieurs fois de suite.

Le résidu obtenu est lavé avec de l'acide HCl, puis filtré. Les oxydes métalliques, les bases, le phosphore passent en solution. Le quartz et la silice restent sur le filtre.

Le filtrat est amené à 250 cc dont la concentration d'HCl est d'environ 5 %.

Sur cette solution, le fer^{++} et le magnésium sont dosés par absorption atomique (tableau VI).

III.- CONCLUSION

Les résultats analytiques montrent que nos échantillons présentent des caractères de sols calcaires (tableaux I, II, IV et VI). En effet :

- Le pH est supérieur à 7.
- La teneur en carbonates dépasse 20 %.
- Le fer et surtout le magnésium se trouvent en quantité relativement importante ; ceci laisse penser qu'en partie tout au moins ces métaux sont associés au calcium pour former des carbonates mixtes.

La détermination de ces divers carbonates sera effectuée dans le deuxième chapitre de notre travail.

CHAPITRE II

ETUDE DES CARBONATES
DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES

I.- INTRODUCTION

L'étude calcimétrique effectuée en fonction de la granulométrie montre qu'il existe une fraction carbonatée appréciable dans toutes les classes granulométriques. Comme l'indique le diagramme de la figure 4, cette présence de carbonates dans toutes les fractions granulométriques et en particulier dans les fractions inférieures à 2 µ, est importante du point de vue de la fixation des ions phosphoriques dans les sols. En effet, on doit s'attendre à une grande réactivité de cette fraction, compte tenu de la finesse de ses éléments et avant d'entreprendre une étude expérimentale, il est utile de préciser sous quelle forme minéralogique se trouve cette fraction carbonatée.

CHAPITRE II

ETUDE DES CARBONATES
DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES

I.- INTRODUCTION

L'étude calcimétrique effectuée en fonction de la granulométrie montre qu'il existe une fraction carbonatée appréciable dans toutes les classes granulométriques. Comme l'indique le diagramme de la figure 4, cette présence de carbonates dans toutes les fractions granulométriques et en particulier dans les fractions inférieures à 2 µ, est importante du point de vue de la fixation des ions phosphoriques dans les sols. En effet, on doit s'attendre à une grande réactivité de cette fraction, compte tenu de la finesse de ses éléments et avant d'entreprendre une étude expérimentale, il est utile de préciser sous quelle forme minéralogique se trouve cette fraction carbonatée.

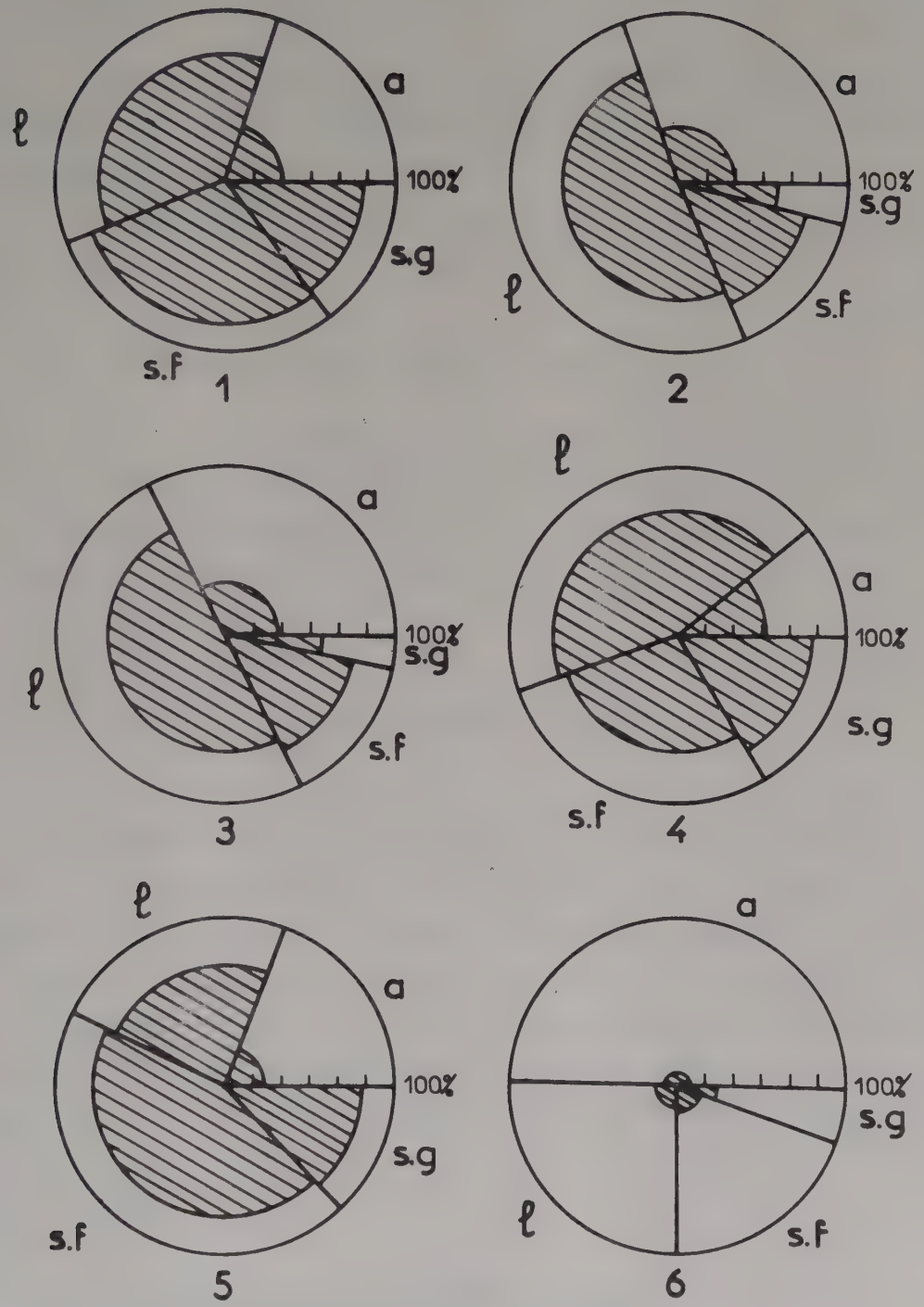


fig.4–Représentation graphique de l'analyse physique

II.- RAPPEL DE LA MINERALOGIE DES PRINCIPAUX CARBONATES DES SOLS CALCAIRES

Les sols calcaires ne contiennent pas de carbonates alcalins, mais seulement des carbonates de cations divalents Ca^{++}, Mg^{++} et éventuellement Fe^{++}.

Ces divers carbonates peuvent être classés en trois familles (45).

- *La famille de la Calcite* : $CaCO_3$

Ces carbonates contiennent un seul cation divalent de petite taille, leur symétrie est rhomboédrique. Ils sont faciles à identifier en diagramme de poudre car ils possèdent une réflexion intense aux environs de 3 Å (46). Le plus fréquent dans les sols est la calcite.

- *La famille de la Dolomie* : $CaMg(CO_3)_2$

Les carbonates de cette famille sont des corps définis rhomboédriques et non des solutions solides de deux carbonates (46). Ces composés définis qui se forment lorsque les rayons ioniques des deux cations en présence sont très différents, sont caractérisés par des réflexions supplémentaires dites "raies d'ordre" qui indiquent que les cations en présence sont répartis de façon ordonnée dans la structure. Dans les sols, la dolomie est la plus fréquente mais elle peut être accompagnée parfois d'ankérite qui est un carbonate à structure de dolomie mais plus ou moins ferrifère $Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2$ (56).

- *La famille de l'Aragonite* : $CaCO_3$

A côté de ces carbonates rhomboédriques, il existe des carbonates orthorhombiques renfermant de gros cations (48). Leur encombrement provoque une distorsion de la structure et per-

turbe l'arrangement rhomboédrique des anions carboniques. La symétrie de la maille devient alors orthorhombique. Le plus fréquemment rencontré dans la nature de ces carbonates est l'aragonite $CaCO_3$. Dans les conditions normales, cette forme est métastable vis-à-vis de la calcite mais elle peut persister souvent fort longtemps dans cet état (47). Ce carbonate s'identifie généralement aux rayons X(69) grâce aux réflexions (111) et (021) respectivement à 3,40 Å et 3,27 Å qui encadrent la réflexion (101) du quartz à 3,34 Å.

III.- RESULTATS

Chacune des quatre fractions granulométriques a été examinée aux rayons X. Si, par exemple, on considère l'échantillon Bouka B, figure 5, on constate que :

- la calcite associée à la dolomie constitue l'essentiel de la fraction carbonatée.
- les proportions relatives de ces deux minéraux varient suivant la classe granulométrique : la dolomie qui est présente en quantité notable dans les limons et les sables fins ne se trouve qu'en faible quantité dans les sables grossiers et les argiles.

Il serait possible de discuter cette répartition en fonction de la nature des carbonates hérités de la roche-mère, et de processus pédogénétiques mais l'objet de ce chapitre est simplement de montrer que les minéraux carbonatés se répartissent différemment suivant les classes granulométriques.

Les résultats obtenus pour les sols étudiés sont consignés dans le tableau 7.

Ce tableau montre la diversité des carbonates présents dans les sols. De plus, il indique que les fractions les plus riches en calcite sont les fractions les plus fines (argiles) et les plus grossières (sables grossiers).

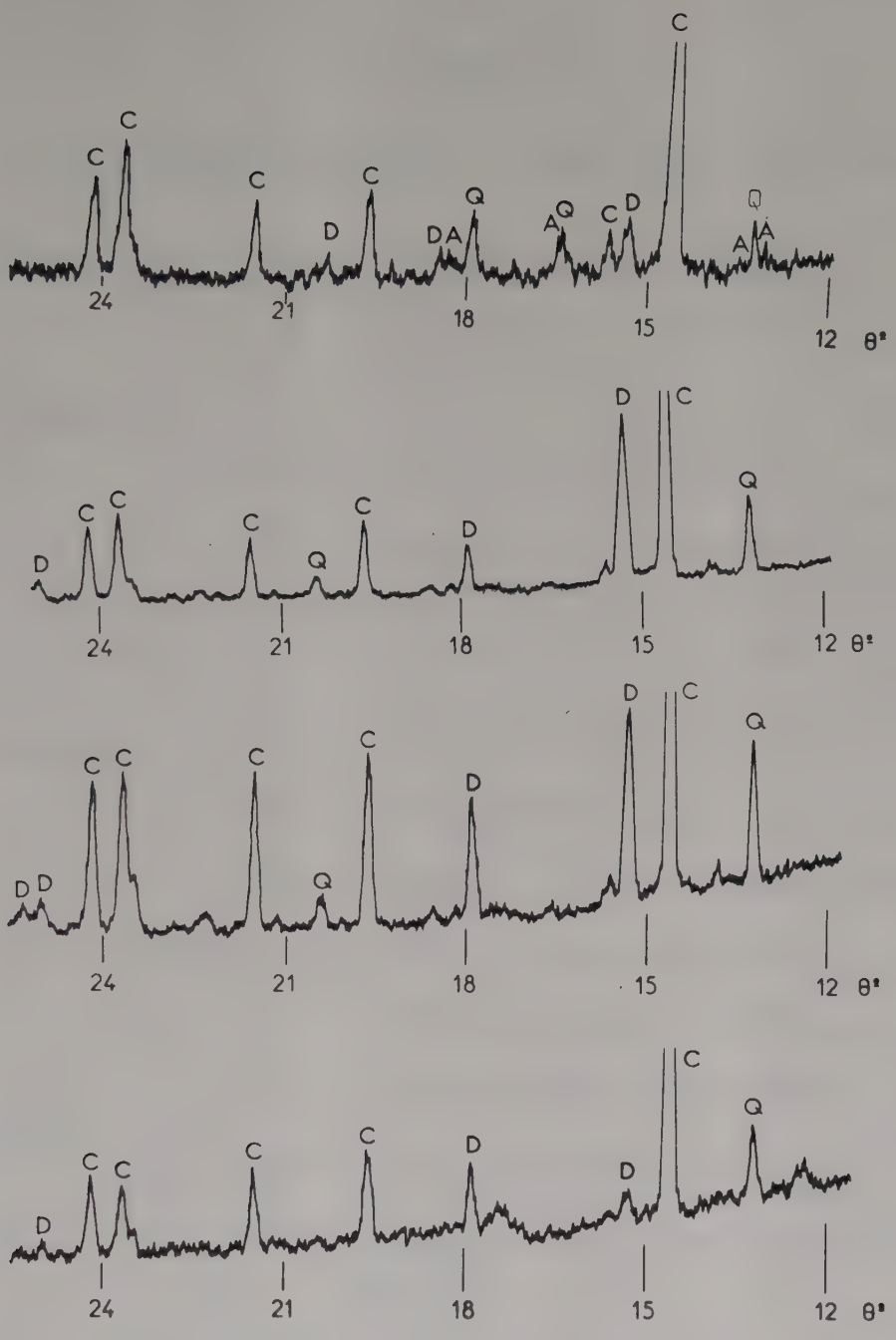

C
C
C
C
C
D
C
D
A
Q
A
Q
C
D
C
Q
A
A
24
21
18
15
12
θ°
D
C
C
C
C
C
D
Q
D
Q
D
C
24
21
18
15
12
θ°
D
C
C
C
C
C
D
Q
D
D
Q
D
C
24
21
18
15
12
θ°
C
C
C
C
C
D
D
Q
D
C
24
21
18
15
12
θ°

Fig. 5

TABLEAU VII

Minéralogie des carbonates en fonction de la granulométrie.

Lattaquié	1	(A)	Calcite.
		(L)	Calcite.
		(Sf)	Calcite - trace de dolomie.
		(Sg)	Calcite - trace d'aragonite.
Bouka A	2	(A)	Calcite - un peu de dolomie.
		(L)	Calcite dominante sur dolomie.
		(Sf)	Calcite dominante sur dolomie.
		(Sg)	Calcite - un peu de dolomie - trace d'aragonite.
Bouka B	3	(A)	Calcite - un peu de dolomie.
		(L)	Calcite dominante sur dolomie.
		(Sf)	Calcite dominante sur dolomie.
		(Sg)	Calcite - un peu de dolomie - trace d'aragonite.
Damas	4	(A)	Calcite.
		(L)	Calcite - trace de dolomie.
		(Sf)	Calcite - trace de dolomie.
		(Sg)	Calcite.

TABLEAU VII (suite)

El-Khemis	5	(A)	Calcite.
		(L)	Calcite - trace de dolomie.
		(Sf)	Calcite - trace de dolomie.
		(Sg)	Calcite - trace d'aragonite.
Aubais	6	(A)	Calcite.
		(L)	Calcite.
		(Sf)	Calcite.
		(Sg)	Calcite.

IV.- CONCLUSION

Cette étude préliminaire montre que les sols calcaires renferment des carbonates dans toutes leurs fractions granulométriques et en particulier parmi les plus fines qui sont les plus réactives compte tenu de leur plus grande surface spécifique. Différentes espèces minéralogiques ayant été mises en évidence, il importe donc d'étudier de façon précise les mécanismes de fixation des ions phosphoriques sur ces carbonates en fonction de leur granulométrie. La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude du phénomène de fixation des ions phosphoriques par la calcite, la dolomie et l'aragonite.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'ACTION DES SOLUTIONS DE PHOSPHATES DE POTASSIUM SUR DIVERS CARBONATES

INTRODUCTION

Après les travaux de WAY (1850) on était arrivé à la conclusion suivante : les phosphates solubles ajoutés sous forme d'engrais sont fixés par le sol avec formation des composés insolubles. Ceux-ci suivant le pH sont des phosphates aluminiques ou calciques (11), (29), (69).

La dynamique des ions phosphoriques en sols calcaires a été étudiée par de nombreux auteurs (3), (4), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (13), (22), (30), (36). Mais toutes ces études ont été réalisées soit avec la calcite précipitée, soit avec les sables des sols calcaires.

Les recherches que nous avons entreprises concernent l'étude du comportement des ions phosphoriques en présence des carbonates suivants :

$CaCO_3$: Calcite naturelle, aragonite, calcite précipitée, marbre, craie.

$CaMg(CO_3)_2$: Dolomie

Nous avons utilisé successivement des solutions de phosphates mono et bipotassiques et dans chaque cas deux techniques principales ont été employées : mise en suspension du solide dans la solution ou bien percolation. Les résultats ont été obtenus par analyse systématique des liquides et examen radiocristallographique des solides récupérés. Pour chaque phosphate, l'étude comprend donc trois parties correspondant respectivement aux deux techniques de mise en équilibre et à l'analyse radiocristallographique des échantillons.

CHAPITRE III

METHODES OPERATOIRES ET ANALYTIQUES

Nous décrivons ici les modes opératoires généraux qui, sauf indications contraires mentionnées dans le cours du mémoire, ont été suivis pour l'étude physicochimique. Nous avons employé essentiellement deux techniques.

Dans la première, les carbonates broyés pour obtenir des dimensions de particules comprises entre 100 µ et 2 mm, sont mis en contact avec 50 ml de la solution de phosphate. Le solide est constamment maintenu en suspension grâce à un agitateur mécanique. Après expérience, le mélange est centrifugé et la liqueur mère analysée après filtration. Les déterminations portent sur les ions phosphates, les ions calcium et parfois magnésium.

Nous avons généralement opéré avec 4 g de carbonate et des solutions contenant de 10 à 5000 mg de P_2O_5 par litre.

La seconde technique repose sur la percolation des solutions au travers du solide. Celui-ci broyé comme précédemment est mélangé avec des grains de quartz débarrassés de leurs impuretés

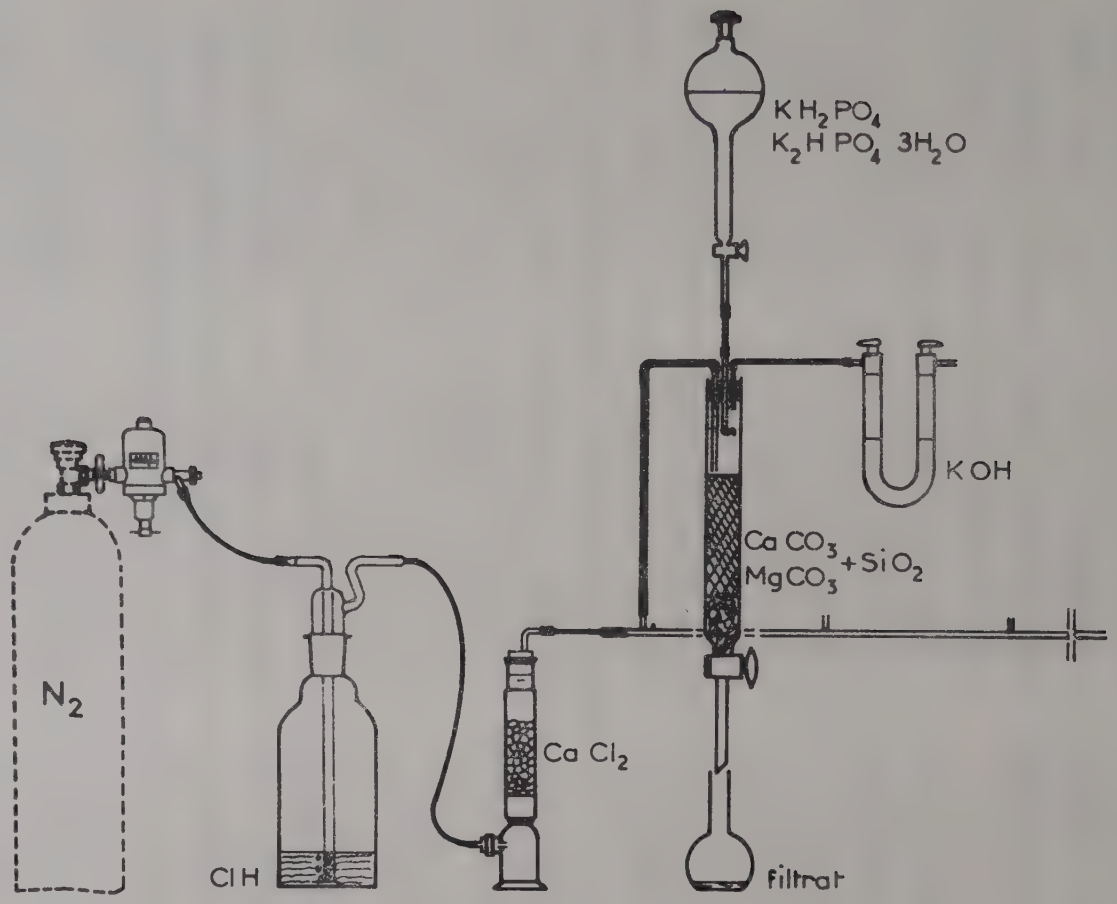

KH_2PO_4
$K_2HPO_4\ 3H_2O$
KOH
$CaCO_3$
$MgCO_3$ + SiO_2
N_2
ClH
$CaCl_2$
filtrat

Fig. 6

par traitement à l'acide chlorhydrique concentré, lavage et séchage. A 4 g de $CaCO_3$ nous ajoutons le plus souvent 30 g de silice. Ce mélange est introduit dans un tube de pyrex de 3 cm de diamètre muni d'un robinet à la partie inférieure. La poudre est retenue par un tampon de laine de verre et on laisse écouler la solution de phosphate avec un débit de 50 ml/h. Les analyses sont effectuées sur chacune des fractions de 50 ml recueillies. Nous avons vérifié que la présence de silice comme agent dispersant ne perturbe pas les résultats dans ces conditions expérimentales.

Dans certaines expériences, pour éviter l'influence du CO_2 atmosphérique et permettre la récupération du CO_2 dégagé par l'attaque des carbonates, le tube laboratoire était fermé à la partie supérieure par un bouchon que traversaient trois tubulures destinées respectivement à l'admission des solutions, l'arrivée d'un courant d'azote pur et sec et enfin la sortie du gaz. Cette dernière communiquait avec un tube en U rempli de potasse dont la pesée avant et après expérience donnait la masse de CO_2 dégagé.

Certaines percolations ont été suivies d'élution. Celle-ci était pratiquée avec de l'eau ou diverses solutions acides percolant le solide à la même vitesse que les solutions initiales. L'éluat était recueilli par fractions de 50cc sur lesquelles étaient pratiqués les divers dosages.

Lorsqu'il était nécessaire de stopper une évolution possible de nos échantillons solides, par exemple avant une analyse radiocristallographique, nous les débarrassions de la solution imbibante par un lavage rapide à l'alcool ou à l'acétone suivi d'un séchage à 20°C.

Ces expériences étaient conduites dans une batterie d'appareils dont un seul est représenté sur la figure 6. Pour chaque série on effectuait une expérience témoin pour tenir compte de la variation éventuelle de la masse des absorbeurs due à l'humidité des gaz dégagés.

ANALYSES

P_2O_5

Les ions phosphates ont été dosés par photocolorimétrie de l'ion phosphomolybdique à 750 m µ. Après addition des réactifs et de 2 ml d'une solution d'acide ascorbique à 10 g/l à la solution, on place dix minutes au bain-marie pour obtenir une coloration stable.

Ca^{++} et Mg^{++}

Les ions Ca^{++} et Mg^{++} sont dosés par absorption atomique après avoir ajouté dans la solution 5 ml d'une solution à 5 g/l d'oxyde de lanthane pour précipiter les sulfates et les silicates gênants. Les mesures ont été réalisées avec l'appareil Type AA 3 de la firme Techtron Pty Ltd.

CO_2

Le gaz carbonique dégagé dans certaines expériences a été recueilli par fixation sur la potasse et la quantité en a été déterminée par pesée de l'absorbeur.

Les mesures de pH ont été réalisées avec un appareil Tacussel. Les analyses radiocristallographiques ont été réalisées en utilisant la méthode de Debye-Scherrer et le rayonnement Kα du cuivre. Les diagrammes ont été obtenus soit avec des chambres photographiques soit avec un goniomètre à compteur proportionnel (Philips).

PRODUITS

La caractérisation de divers sols et leur étude chimique en fonction de la granulométrie des constituants font l'objet de la première partie de ce travail.

Nos études ont été conduites sur des produits naturels aussi purs que possible et sur des produits commerciaux.

Marbre et craie

Il s'agit de produits très blancs commercialisés de façon habituelle.

Calcite

L'échantillon de calcite en provenance de Syrie dont nous disposions s'est révélé trop impur et nous avons utilisé une calcite blanche fournie par le Laboratoire de Géologie* de la Faculté des Sciences d'Alger.

Nous avons aussi employé, après broyage, des échantillons en provenance de la carrière du Chipal à la Croix aux Mines que nous devons à M. EURIAT*. Cette calcite contient 10 % environ de dolomie.

Dolomie

Elle provient de la carrière de Dompierre sur Helpe (Nord) et nous a été fournie par la Société "La Dolomie Française"*.

Aragonite

Nous avons utilisé deux échantillons qui nous ont été envoyés par les Laboratoires de Géologie de Nancy (M. CHAMPETIER)* et de Clermont-Ferrand (M. THUIZAT)*.

Le carbonate de calcium précipité est un produit E. MERCK qualité "pour analyse".

Les phosphates mono et bipotassiques, l'acide ascorbique sont les produits "pour analyse" de la même firme.

* Nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont aimablement fourni les échantillons qui servent de base à ce travail.

CHAPITRE IV

ACTION DES SOLUTIONS DE PHOSPHATE MONOPOTASSIQUE SUR DIVERS CARBONATES

I.- INTRODUCTION

La première partie de notre étude a été réalisée avec des solutions très diluées en employant une méthode globale. Ces expériences ont permis de dégager l'influence de divers facteurs : temps, grosseur des grains quantité de phosphate mis en jeu.

Il s'agissait de déterminer si en présence d'une solution à très faible concentration, l'interaction solide-solution se traduisait par une adsorption des ions à la surface du solide, ou en dépit de la faible concentration, par la formation d'espèces chimiques nouvelles. Dans le premier cas le phénomène devait être facilement reversible, dans le second cas on pouvait espérer mettre en évidence les produits formés, au besoin en modifiant la méthode expérimentale.

II.- INFLUENCE DU TEMPS

Protocole expérimental

Le carbonate a été mis en suspension dans une solution à 10 mg P_2O_5/l comme il a été indiqué au chapitre III. La durée des expériences varie de 15 minutes à 17 heures voire 42 heures dans certains cas. Tous les échantillons naturels avaient été broyés de façon à posséder la même granulométrie moyenne ; le carbonate précipité a été utilisé sans autre préparation.

Résultats

Les tableaux VIII et IX donnent les quantités de phosphates fixés en des temps variables par les divers échantillons. Ces valeurs permettent de tracer la figure 7 et les courbes 2 de la figure 8.

TABLEAU VIII

Quantité de P_2O_5 fixé par les différents carbonates en fonction du temps

P_2O_5 fixé en %						
Temps / carbonates	15 mn	30 mn	1 h	2 h	5 h	17 h
Aragonite	84	88,8	91	94,6	98	99
Calcite	60	68,6	73	76,4	79,3	82
Dolomie	50	59	64	67,6	68,8	70
Calcite précipitée	24	30	38	42	48	55

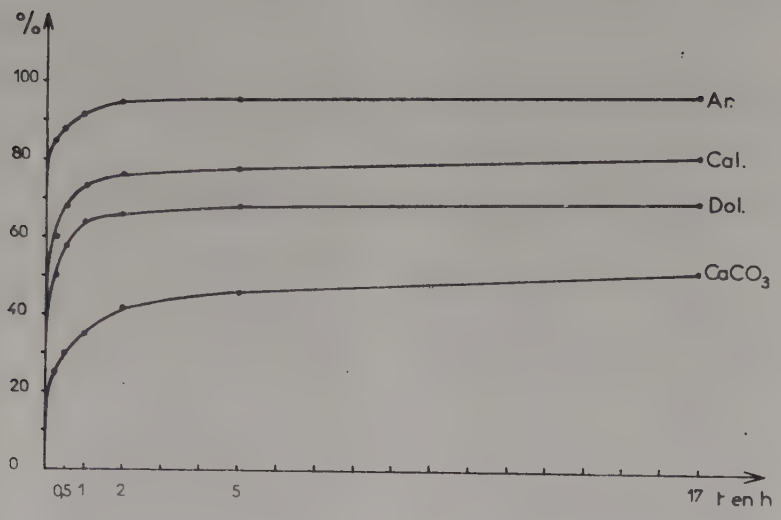

%
100
80
60
40
20
0
Ar.
Cal.
Dol.
CaCO3
0,5 1 2 5 17 t en h

Fig. 7

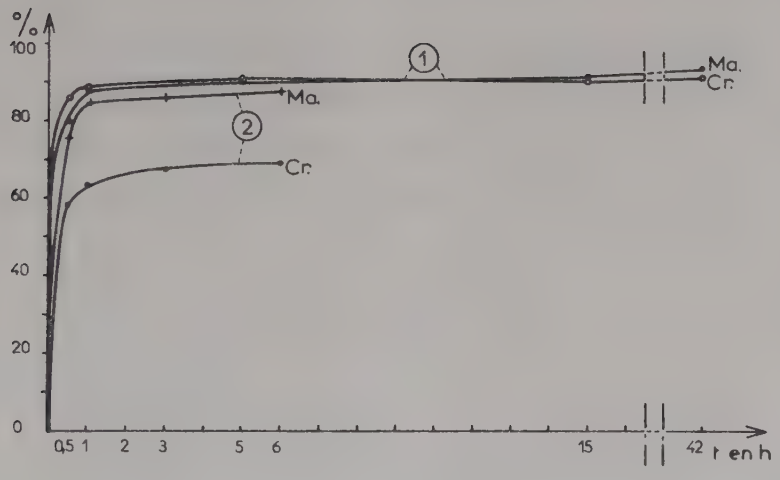

%
100
80
60
40
20
0
1
2
Ma.
Cr.
Ma.
Cr.
0,5 1 2 3 5 6 15 42 t en h

Fig. 8

TABLEAU IX

Quantité de P_2O_5 fixée par la craie et le marbre

P_2O_5 fixé en %				
Temps	30 mn	1 h	3 h	6 h
Craie	57,8	63,4	64,8	65,4
Marbre	76,6	84,6	85	85,2

Ces courbes présentent toutes la même allure générale mais révèlent des différences notables entre les pouvoirs d'adsorption des différents carbonates. On peut immédiatement faire plusieurs remarques.

- La fixation des ions phosphoriques est extrêmement rapide pendant les quinze premières minutes puis se prolonge ensuite de plus en plus lentement tandis que s'appauvrit la solution. Ce ralentissement du phénomène est assez brutal dans le cas du marbre et de la craie, un peu plus progressif pour les autres carbonates. Après une durée de 2 à 4 heures selon les cas, la concentration de la solution n'évolue plus que très lentement mais le phénomène continue encore après 17 h voire 42 h, limite de nos expériences.

- Le pouvoir d'adsorption des carbonates varie beaucoup de l'un à l'autre. On peut le caractériser par exemple par le rapport de la quantité de phosphate fixé en 6 h à la quantité totale de phosphate présent initialement. Le classement s'établit comme suit : Aragonite 0,98 ; craie 0,85 ; calcite 0,80 ; dolomie 0,69 ; marbre 0,65 ; $CaCO_3$ 0,49. L'aragonite donne la fixation maximale et se sépare assez nettement de la calcite et de la dolomie.

Par contre, le carbonate de calcium précipité qui a servi de base à de nombreux travaux antérieurs, possède un pouvoir d'adsorption assez faible qui représente la moitié de celui de l'aragonite et sensiblement les deux tiers de celui de la calcite.

- La quantité de phosphate fixée ne représente jamais la totalité du phosphate présent initialement, même si la quantité de carbonate employée est importante. Nous l'avons vérifié par des expériences avec le marbre et la craie faute de disposer de quantités suffisantes d'aragonite. Pour un même volume de solution, nous avons utilisé 10 g de solide au lieu de 4 et porté la durée des expériences de 6 à 42 h. L'adsorption était plus importante mais non complète comme en témoignent les courbes 1 de la figure 8.

III.-INFLUENCE DE LA FINESSE ET DE LA SURFACE DES GRAINS CALCAIRES

Pour effectuer cette partie de notre étude, nous avons divisé les particules en trois catégories dont les diamètres sont respectivement :

1. inférieur à 100 µ
2. compris entre 100 µ et 500 µ
3. compris entre 500 µ et 2000 µ

Protocole expérimental

4 g de chaque fraction de carbonate ont été placés dans des tubes de centrifugation, en contact avec 50 ml d'une solution de phosphate monopotassique à 10 mg P_2O_5/l. Les tubes sont agités pendant des temps variables compris respectivement entre 30 minutes et 17 heures pour l'aragonite, la calcite et la dolomie, 30 minutes et 6 heures pour la craie et le marbre. Après agitation,

nous avons centrifugé l'ensemble, filtré la solution dans laquelle nous avons dosé le P_2O_5 résiduel. Les quantités de P_2O_5 fixé, sont calculées par différence.

Résultats

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans les tableaux X et XI.

TABLEAU X

Influence de la dimension des particules de carbonates sur la fixation de P_2O_5

		Quantité de P_2O_5 fixé (en %) après			
Carbonates	Dimension	30 mn	2 h	5 h	17 h
Aragonite	< 100 µ	81	87	93	97,4
	100 à 500 µ	61	78	82	90
	500 µ à 2 mm	40	56	62	87
Calcite	< 100 µ	73	82	87	93
	100 à 500 µ	35	52	57	64
	500 µ à 2 mm	28	35	48	58
Dolomie	< 100 µ	60	72	78	80
	100 à 500 µ	26	40	52	60
	500 µ à 2 mm	20	32	42	52

TABLEAU XI

Quantité de P_2O_5 fixé par les différentes particules de craie et de marbre

		Quantité de P_2O_5 fixé (en %) après			
	Dimension	30 mn	1 h	3 h	6 h
Craie	< 100 µ	57,8	63,4	64,8	65,4
	100 à 500 µ	39	55,4	60	61
	500 µ à 2 mm	28,4	43,6	48,4	52,6
Marbre	< 100 µ	76,6	84,6	85	85,2
	100 à 500 µ	31	38,2	44	47
	500 µ à 2 mm	20	34	38,6	42

Les figures 9 et 10 permettent de comparer la fixation des ions phosphoriques dans les divers cas. Les valeurs indiquées sont exprimées en pourcentage de la quantité initiale de phosphate et les durées d'évolution limitées à 6 heures ou 17 heures selon les échantillons.

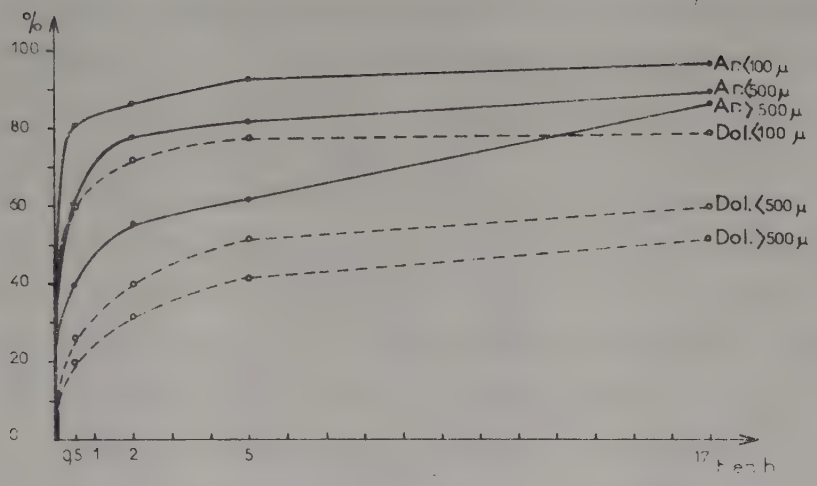

%
100
80
60
40
20
0
0,5
1
2
5
t en h
An.<100 µ
An.<500 µ
An.>500 µ
Dol.<100 µ
Dol.<500 µ
Dol.>500 µ

Fig. 9

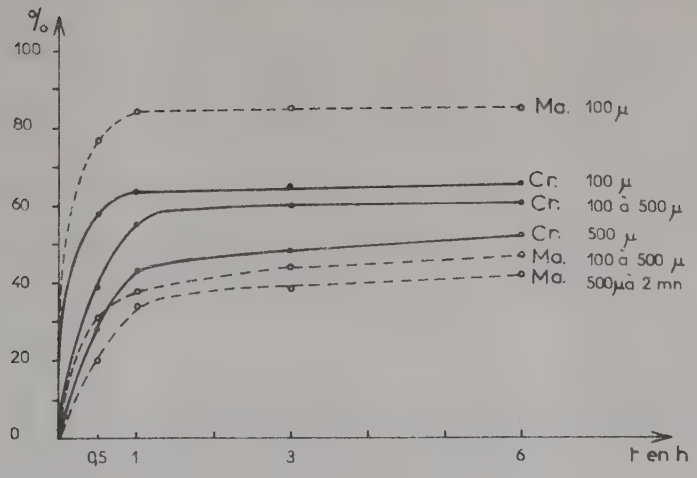

%
100
80
60
40
20
0
0,5
1
3
6
t en h
Ma. 100 µ
Cr. 100 µ
Cr. 100 à 500 µ
Cr. 500 µ
Ma. 100 à 500 µ
Ma. 500µà 2 mn

Fig. 10

Comme on pouvait s'y attendre on constate que les particules fines possèdent un pouvoir d'adsorption plus élevé que celui des particules grossières. L'aragonite présente encore le pouvoir fixateur le plus important quel que soit le diamètre des particules. Calcite, marbre et dolomie se classent ensuite, assez nettement séparés de la craie qui se comporte sensiblement comme un carbonate de calcium précipité. Si l'on excepte le marbre pour lequel l'influence de la granulométrie est importante, on retrouve globalement le même classement que dans le cas précédent.

L'adsorption globale ne saurait cependant être seule examinée. La quantité d'ions phosphoriques fixés doit être proportionnelle non pas à la masse des carbonates étudiés, mais à la surface des grains qui varie en raison inverse de leur diamètre.

Nous ne pouvons pas calculer très exactement la surface des particules, mais nous pouvons avoir une approximation suffisante en prenant leur diamètre moyen et en supposant que toutes les particules sont égales dans un même lot et possèdent une densité uniforme.

La surface spécifique du produit est donnée par l'équation suivante :

$$S = \frac{6}{\alpha} \frac{M}{d}$$

S = surface totale

α = diamètre d'un grain

M = masse

d = densité

On peut aussi calculer le nombre des grains dans un gramme de chaque fraction à partir de l'équation :

$$N = \frac{1}{3} \frac{M}{d}$$

Dans les tableaux XIIa et XIIb, à côté du diamètre moyen des particules étudiées et de leur surface spécifique nous donnons

la valeur des quantités de phosphate fixé en 17 h et rapportées à l'unité de surface.

TABLEAU XIIa

Quantité de P_2O_5 fixé par 1 g et 1 cm^2 de chaque carbonate

Carbonates	Diamètre moyen des grains en µ	surface de 1 g des grains en cm^2	P_2O_5 fixé par 1 cm^2 de surface en p.p.m.
Aragonite	85	232	0,52
	350	57	2
	1500	13,6	8
Calcite	85	260	0,44
	350	63	1,27
	1500	14,5	5
Dolomie	85	247	0,4
	350	59,5	1,2
	1500	14	4,6

L'aragonite vient en tête suivie de la calcite et de la dolomie qui se comportent pratiquement de la même façon. La craie après 6 heures présente le même pouvoir d'adsorption que la calcite après 17 heures de réaction. Dans le cas de ce minéral il est possible que la valeur de la surface déduite du diamètre des grains ne constitue qu'une valeur approchée. Elle ne tient pas compte en effet de la porosité de l'échantillon et de sa désagrégation possible en grains plus fins au cours de l'expérience. L'augmentation de surface qui en résulte améliore la fixation et explique les valeurs trouvées. En aucun cas la fixation du phosphore n'a été proportionnelle à la surface de l'échantillon. Le rapport des surfaces spéci-

fiques entre particules grossières et fines est voisin de 17, et celui des quantités de phosphate fixé par ces échantillons voisin de 1,5.

TABLEAU XIIb

Quantité de P_2O_5 fixé par 1 g et 1 cm^2 de craie pendant 6 heures

	Diamètre moyen des grains en µ	Surface de 1 g des grains en cm^2	P_2O_5 fixé par 1 g des grains en p.p.m.	P_2O_5 fixé par 1 cm^2 de surface en p.p.m.
Craie	85	260	82	0,31
	350	63	76	1,2
	1500	14,5	64	4,4

Il n'est pas possible de savoir, d'après ces quelques mesures, si l'on atteint la saturation de la surface des particules. Après 17 heures d'expérience les densités d'ions fixés par unité de surface pour les particules grossières et les particules fines sont entre elles comme 15 pour l'aragonite, 11,5 pour la calcite et la dolomie. La fixation des ions par les particules fines est limitée par l'appauvrissement concomitant des solutions. S'il s'agissait d'une simple adsorption le pourcentage de phosphore fixé par rapport à celui qui est mis en jeu pourrait néanmoins atteindre des valeurs supérieures compte tenu de la densité superficielle d'ions fixés, observés dans le cas des particules grossières On constate en effet pour la calcite, l'aragonite et la dolomie que les concentrations superficielles pour les particules grossières et fines sont entre elles comme 11 tandis que les concentrations des solutions sont dans un rapport qui varie de 2,5 à 6 au plus.

Ces résultats ne sont pas compatibles avec un équilibre du type d'adsorption ; il nous a paru cependant utile d'effectuer des

mesures en évitant l'appauvrissement rapide des solutions employées comme nous l'exposerons plus loin.

En outre, on peut faire la remarque suivante. Si pour chaque carbonate on établit le rapport des quantités de phosphore fixé par deux échantillons de granulométrie différente, on constate que ce rapport varie constamment en fonction du temps en se rapprochant de l'unité.

		30 mn	2 h	5 h	17 h
	G/M	0,65	0,71	0,75	0,96
Aragonite	M/F	0,75	0,89	0,88	0,92
	G/F	0,49	0,64	0,66	0,89
	G/M	0,80	0,67	0,84	0,90
Calcite	M/F	0,47	0,63	0,65	0,68
	G/F	0,38	0,42	0,55	0,62
	G/M	0,76	0,80	0,81	0,86
Dolomie	M/F	0,43	0,55	0,66	0,75
	G/F	0,33	0,44	0,53	0,65
	G/M	0,72	0,78	0,80	0,86
Craie	M/F	0,67	0,87	0,92	0,93
	G/F	0,49	0,68	0,74	0,80
	G/M	0,64	0,89	0,87	0,89
Marbre	M/F	0,40	0,45	0,51	0,55
	G/F	0,26	0,40	0,45	0,49

Ce phénomène est particulièrement marqué pour l'aragonite, beaucoup moins avec la craie pour laquelle la quantité d'ions fixés varie peu en fonction du temps. Nous en déduisons cependant qu'en prolongeant suffisamment les expériences, les écarts résultant des différences de granulométrie tendent à s'atténuer, voire à disparaître comme dans le cas de l'aragonite. Le rôle de la surface

s'estompe avec le temps. Celle-ci intervient donc pour modifier la cinétique et non la nature des phénomènes.

IV.- INFLUENCE DES QUANTITES DE PHOSPHATE MISES EN JEU

Pour éviter l'appauvrissement des solutions observé dans les essais précédents, nous avons conservé le même mode opératoire mais en employant des quantités croissantes de liquide à la même concentration.

Résultats

Nous avons opéré avec 250 et 350 ml de solution et les résultats sont rassemblés dans le tableau XIII

TABLEAU XIII

P_2O_5 adsorbé par cm^2 de surface des grains de diamètre 350 µ

Carbonates	Surface de 1 g de grains en cm^2	P_2O_5 fixé par cm^2 en p.p.m.			Concentration résiduaire µg/cc	
		50 ml	250 ml	350 ml	350 cc	50 cc
Aragonite	57	2	4	7	5,44	0,58
Calcite	63	1,27	3	4,5	6,76	3,6
Dolomie	59,5	1,2	2,6	4,3	7,07	4,3

On constate que les quantités de phosphore fixé croissent rapidement avec le volume de solution employée. Les valeurs obtenues respectivement avec 350 ml et 50 ml de liquide sont entre elles dans le rapport 3,5 quel que soit le carbonate considéré. Il ne semble donc pas possible par cette méthode d'obtenir une satu-

ration superficielle si toutefois elle existe.

Si l'on compare les quantités de phosphore fixé par cm^2 de surface en employant 350 ml de solution et les quantités maximales trouvées au cours de la série d'expériences précédente, on remarque que ces dernières valeurs n'ont pas été dépassées. La quantité de solution est cependant sept fois plus forte ici et la concentration de la liqueur résiduaire en équilibre avec le solide, est restée bien plus élevée. Elle est exprimée en p.p.m/cm^3 dans l'avant dernière colonne du tableau XIII, la dernière donnant les concentrations finales obtenues dans les mêmes conditions, avec 50 ml de solution. La solution initale est à 10 p.p.m/cm^3.

On peut donc déduire que les phénomènes observés ne dépendent pas d'un équilibre entre solide et solution, ni d'un coefficient de partage déterminé par la concentration superficielle du solide en particules fixées et la concentration correspondante de la solution.

Tous nos résultats semblent donc indiquer qu'il ne s'agit pas d'une adsorption mais d'une réaction chimique bien que les solutions employées aient été extrêmement diluées.

V.- MOBILITE DES IONS PHOSPHORIQUES ADSORBES

Etant donné les conclusions précédentes et l'intervention probable d'une réaction chimique dans la fixation des ions phosphates il paraissait utile de savoir si les ions adsorbés étaient engagés dans une phase solide insoluble ou s'il était possible de les remettre en solution. Nous avons ici effectué quelques expériences rapides avec la craie et le marbre pour examiner les mobilités des ions phosphoriques retenus.

Si la rétention est un phénomène d'adsorption, les ions phosphoriques doivent repasser assez facilement en solution. S'il s'agit d'une précipitation d'un phosphate calcique peu ou pas soluble, les ions phosphoriques ne repasseront pas en solution ou bien ils ne le feront qu'assez lentement en fonction de la solubilité de la phase solide dans laquelle ils sont engagés.

4 g de craie ou marbre ayant absorbé une quantité connue de P_2O_5 (tableau IX) sont mis dans des tubes de centrifugation en contact avec 50 ml des solutions suivantes :

Acétate d'ammonium - citrate de sodium - oxalate d'ammonium - humate d'ammonium - chlorure de sodium

toutes à la concentration 0,2 N et tamponnées à pH 7 par addition d'ammoniaque.

Après agitation pendant 30 minutes, centrifugation et filtration, nous avons dosé la quantité de P_2O_5 libéré par les solutions éluantes.

TABLEAU XV

Variation de la libération de P_2O_5 par les différents solvants

Solvants utilisés	P_2O_5 libéré (%)		P_2O_5 resté fixé (%)	
	Craie	Marbre	Craie	Marbre
Acétate d'ammonium	86,1	88,8	13,9	11,2
Oxalate d'ammonium	76	75,5	24	24,5
Humate d'ammonium	80,4	81,2	19,6	18,8
citrate de sodium	58,73	70	41,27	30
chlorure de sodium	34,50	64,4	65,50	35,5

En présence de sel d'ammonium, la désorption est beaucoup plus importante qu'avec les sels de sodium. Les phénomènes sont beaucoup plus accentués pour le marbre que pour la craie notamment lorsque la solution éluante contient NaCl. La désorption du marbre est sensiblement le double de celle de la craie.

VI.- CONCLUSION

D'après ces premières expériences il ressort que la fixation des ions phosphates par les divers carbonates (aragonite, dolomie, calcite naturelle, marbre, craie, calcite précipitée) varie beaucoup d'un carbonate à l'autre et, pour un même carbonate, avec la variété.

Nous avions entrepris ces essais afin de mettre en évidence une éventuelle adsorption des ions phosphoriques lorsqu'on utilise des solutions très diluées. Il résulte de nos expériences que même à des concentrations aussi faibles (10 p.p.m P_2O_5 par litre) il se produit une réaction avec précipitation d'un gel probablement.

Nous n'avons pas observé en effet, l'apparition rapide d'un équilibre entre le solide et la solution mais un appauvrissement, lent et progressif au cours du deuxième stade de la fixation. On peut l'expliquer par une réaction dont la cinétique est gouvernée par la diffusion des ions au travers du précipité initialement formé mais le processus en serait complexe car les valeurs ne vérifient pas les équations déduites de la loi de Fick.

D'autre part, un phénomène d'absorption eut été proportionnel à la surface des échantillons et les concentrations des solutions baignant les solides en rapport avec la densité des ions fixés à la surface des grains, ce que nous n'avons pas observé. Par contre l'influence de la granulométrie tend à s'atténuer voire à disparaître en fonction du temps comme si les différences introduites par la formation du précipité sur un cm^2 de surface, disparaissaient au fur et à mesure que la diffusion permet aux ions restant d'entrer en réaction.

Enfin les résultats obtenus avec des quantités croissantes de phosphates montrent qu'il n'y a pas équilibre reversible entre la surface des grains et la solution qui les baigne.

Ces premiers résultats ne pouvaient permettre une étude détaillée des réactions mises en jeu c'est pourquoi un deuxième groupe d'expériences a été réalisé en faisant appel à une méthode différente.

CHAPITRE V

ETUDE PAR PERCOLATION DES SOLUTIONS

I.- INTRODUCTION

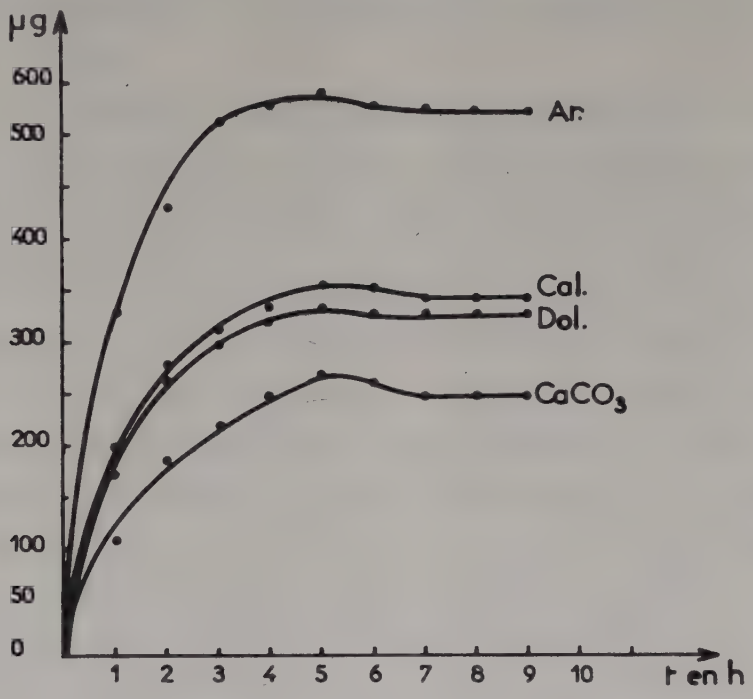
La méthode globale utilisée au chapitre précédent ne permet pas de distinguer les différentes étapes de l'interaction entre les solutions et les carbonates. C'est pourquoi nous avons utilisé la méthode de percolation qui permettait d'analyser au fur et à mesure de leur écoulement les volumes successifs de solutions ayant réagi avec les carbonates. On pouvait espérer recueillir ainsi des données plus nombreuses.

II.- TECHNIQUES

Cette méthode a été utilisée à 22°C avec des solutions de KH_2PO_4 dont les concentrations variaient de 10 mg à 5 g P_2O_5/l. Les analyses effectuées sur chaque fraction de 50 ml concernent divers ions. Nous avons aussi mesuré le pH des solutions sortant de l'appareil.

III.- PERCOLATION DES SOLUTIONS DILUEES

La première série d'expériences a été réalisée avec des solutions contenant 10 mg P_2O_5 par litre. Les quantités de phosphate fixé par les carbonates au cours de l'expérience sont représentées par la figure 11 sur laquelle on a porté en ordonnées la quantité totale de phosphore exprimée en µg de P_2O_5 fixés par 4 g de carbonate et en abscisses le temps exprimé en heures. Une heure correspond à un prélèvement.



Les courbes obtenues (fig. 11) montrent que la capacité d'adsorption en fonction du temps classe les différents carbonates dans le même ordre que les expériences précédentes. La quantité de phosphore fixée croît rapidement pendant les deux premières heures puis le phénomène se ralentit et après cinq heures environ, on observe un maximum. La poursuite de l'expérience montre que la libération ultérieure de phosphate est peu importante et qu'on atteint un équilibre après 6 à 7 heures selon le carbonate étudié. Le phosphate finalement fixé représente au moins 91 % de la quantité correspondant au maximum de la courbe.

La solution percolante étant constamment renouvelée, l'équilibre solide - solution pour un grain de carbonate situé en un point quelconque de la colonne, s'établit en présence d'un liquide dont la teneur en ions phosphoriques, plus ou moins affaiblie au début, va croître jusqu'à atteindre la concentration initiale. Dans ces conditions, le solide devrait atteindre une concentration maximale et constante, tous les sites actifs étant saturés, s'il s'agissait d'un phénomène d'adsorption. Le fait qu'une partie du phosphate primitivement absorbé repasse en solution indique une évolution plus complexe aboutissant à un équilibre dynamique correspondant à une compensation exacte des ions fixés et remis en solution.

La fixation initiale résulte d'une réaction entre carbonate et solution et elle croît tant que la colonne n'est pas "saturée". Les composés nouveaux interviennent d'abord sous une forme transitoire qui évolue assez rapidement et aboutit à une solubilisation partielle du produit. Cette transformation concerne des masses de plus en plus grandes de produits et après la "saturation" de la colonne, la remise en solution des ions phosphoriques peut devenir plus importante que leur fixation. Les deux effets antagonistes décalés dans le temps, expliqueraient les maxima des courbes de la figure 11. La compensation qui intervient après une durée de 7 heures n'est peut être qu'apparente compte tenu de la faible concentration des solutions et de la lenteur des phénomènes de diffusion qui, à ce stade de l'évolution, gouvernent l'attaque du solide et le passage en solution des phosphates nouvellement formés.

Les différences relevées d'un carbonate à l'autre peuvent être attribuées à l'état physique ou à la variété cristalline. Le carbonate de calcium précipité a subi probablement un enrobement plus important de ses grains et des trois variétés naturelles l'aragonite doit, peut être à son caractère instable, sa grande réactivité.

IV.- DESORPTION DES IONS PHOSPHATES

Il s'agissait de savoir si le phosphate absorbé au cours de la percolation pouvait être facilement libéré par des solutions en présence d'eau ou de tout autre liquide.

Ceci a été étudié avec un phosphate ayant atteint l'équilibre en présence d'une solution percolante à 10 mg/l de P_2O_5. La saturation a été obtenue en 8 heures selon les résultats déduits de la figure 11. Le solide a été débarrassé de la solution par lavage à l'alcool à 95° puis traité, toujours avec un débit de 50 ml/h,

- par de l'eau distillée
- par de l'acide nitrique à 2°/$_{oo}$ (pH = 2).

Les analyses ont été pratiquées sur chacune des fractions de 50 ml recueillies en bas de colonne.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants où nous indiquons le pourcentage du phosphore initial libéré par chaque extraction.

TABLEAU XV

Variation de la vitesse de désorption des ions phosphoriques au cours de l'extraction avec de l'eau à l'ordre de 100 ml/2 heures.

Carbonates	P_2O_5 désorbé en %				
	1ère extraction	2ème extraction	3ème extraction	4ème extraction	TOTAL
Aragonite	72	21	5	0	98
Calcite	61	19	12	3	95
Dolomie	58	23	10	2	93
Calcite précipitée	47	18	14	8	87

TABLEAU XVI

Variation de la vitesse de désorption des ions phosphoriques au cours de l'extraction avec l'acide nitrique à 2°/₀₀, vitesse de percolation 50 ml/2 heures.

Carbonates	P_2O_5 désorbé en %					
	1ère extract.	2ème extract.	3ème extract.	4ème extract.	5ème extract.	TOTAL
Aragonite	50	18	15	12	4,2	99,2
Calcite	40	15	10	8	7	80
Dolomie	35	16	10	10	7	78
Calcite précipitée	28	14	10	10	8	70

Ces valeurs ont été portées en ordonnées sur les figures 12 et 13 relatives au traitement à l'eau et à l'acide nitrique. On a porté en abscisses le temps, donc le nombre d'échantillons liquides recueillis. Toutes les courbes ont la même allure générale et manifestent seulement des différences dans la cinétique de l'évolution quand on passe d'un carbonate à l'autre. On remarque cependant que l'action de l'eau est plus rapide et plus importante que celle de l'acide nitrique dilué.

Pour l'aragonite, et avec nos conditions, la désorption est pratiquement totale en 4 heures, elle se situe aux environs de 90 % pour les autres carbonates qui conservent vis-à-vis de ce phénomène le même classement que vis-à-vis de l'adsorption :
aragonite > calcite > dolomie > carbonate précipité.

Avec l'acide nitrique à 2°/₀₀, les phénomènes sont sensiblement plus lents mais l'aragonite se sépare très nettement des

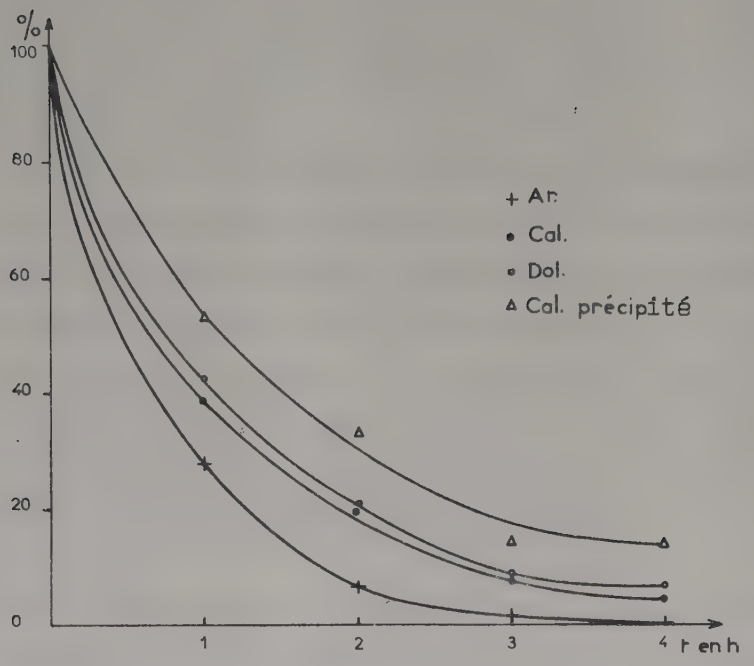

%
100
80
60
40
20
0
1
2
3
4
t en h
+ Ar.
• Cal.
◦ Dol.
△ Cal. précipité

Fig. 12

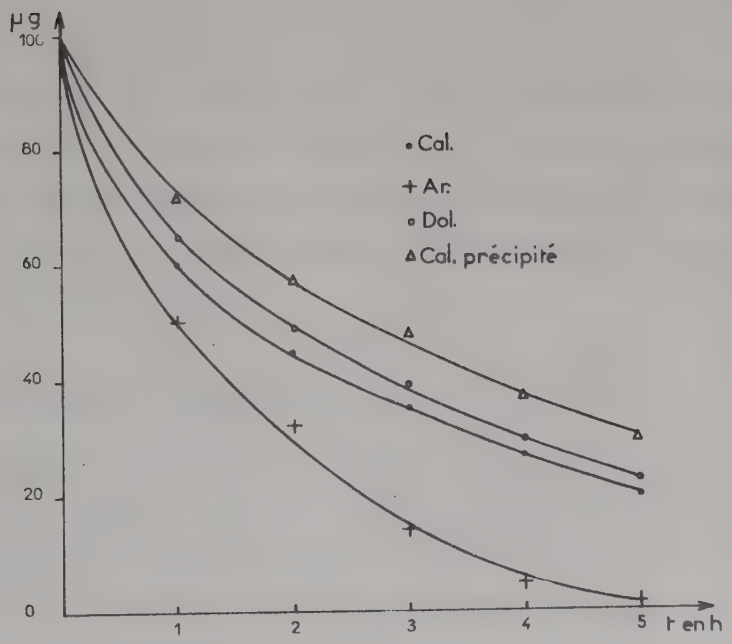

µg
100
80
60
40
20
0
1
2
3
4
5
t en h
• Cal.
+ Ar.
◦ Dol.
△ Cal. précipité

Fig. 13

autres corps et perd la totalité de son phosphore en 5 à 6 heures alors que les autres en retiennent encore 20 % au moins. Les comportements de ces derniers sont sensiblement équivalents et la perte de P_2O_5 importante pendant la première heure diminue ensuite d'une opération à la suivante.

J.K. Syers et Col, 1970 ont montré dans une étude sur l'adsorption et la désorption des phosphates par les composés du fer cristallisés dans les sols que l'adsorption des ions phosphates étaient en relation avec le fer libre dans le sol, bien que les variations de la cristallisation de ces composés compliquent apparemment cette relation. Ils ont montré ainsi que les échantillons qui ont adsorbé une forte quantité d'ions phosphoriques en ont désorbé une faible proportion (16) ce qui contraste avec les résultats obtenus ici.

Les courbes de désorption montrent que les carbonates qui avaient adsorbé une forte quantité de P_2O_5 en ont libéré une forte proportion dès la première extraction. Si l'on continue l'élution, il est possible d'éliminer le phosphore en totalité ; ceci nous indique que la rétention par les divers carbonates à partir d'une solution phosphatée très diluée ne donne pas d'abord des phosphates calciques insolubles. Les formes transitoires apparues au début de la réaction doivent donc subir dans l'eau pure une évolution qui permet au phosphore de se solubiliser rapidement tandis que l'action de l'acide gêne l'établissement de cet équilibre ou en favorise un autre.

V .- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Nous avons répété nos expériences avec des solutions plus concentrées notamment 0,1 et 0,5 g P_2O_5/l pour lesquelles nous donnons successivement les résultats.

Il s'agissait de comparer d'abord la rétention du phosphore toutes choses étant égales et d'étudier les quantités d'ions calcium solubilisés au fur et à mesure de la percolation. Avec l'augmentation de leur concentration, les solutions présentent

en effet une acidité importante et leur pH est respectivement égal à 4,7 et 5. D'autres expériences ont été aussi entreprises surtout avec la solution à 0,5 g/l. Nous avons travaillé avec l'appareil de la figure 6 (Chap. III) qui permet de recueillir le gaz carbonique éventuellement dégagé par les réactions.

Les courbes de la figure 14 représentent en fonction du pH de la solution, les proportions des différents types d'anions phosphoriques déduites des constantes d'acidité (2). Dans l'intervalle de pH compris entre 3 et 5,5, 90 % au moins du phosphate se trouve sous forme $H_2PO_4^-$. C'est le cas de nos solutions.

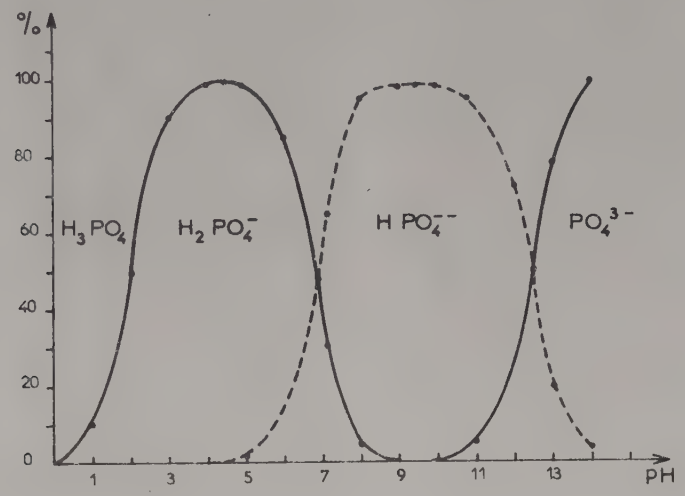


Fig. 14

Résultats

Nous donnons en les commentant brièvement, les résultats des diverses mesures concernant chacune des solutions. L'ensemble sera discuté en fin de chapitre.

Solution à 100 mg P_2O_5/l

Fixation du phosphore

Les quantités sont exprimées en milligrammes de P_2O_5 retenu par 4 g de carbonate pour chaque fraction de 50 ml de solution. La dernière colonne du tableau indique la

quantité totale de phosphate fixé. Ces valeurs permettent de tracer la courbe de la figure 15.

TABLEAU XVII

P_2O_5 fixé en mg par 4 g des divers carbonates

Temps / Carbonates	1	2	3	4	5	6	7	Total
Aragonite	1	0,60	0,52	0,55	0,49	0,60	0,63	4,39
Calcite	0,65	0,60	0,50	0,60	0,50	0,60	0,60	4,05
Dolomie	0,32	0,40	0,10	0,03	-0,04	-0,02	0,02	0,93
Calcite précipitée	0,67	0,50	0,48	0,49	0,58	0,60	0,57	3,90

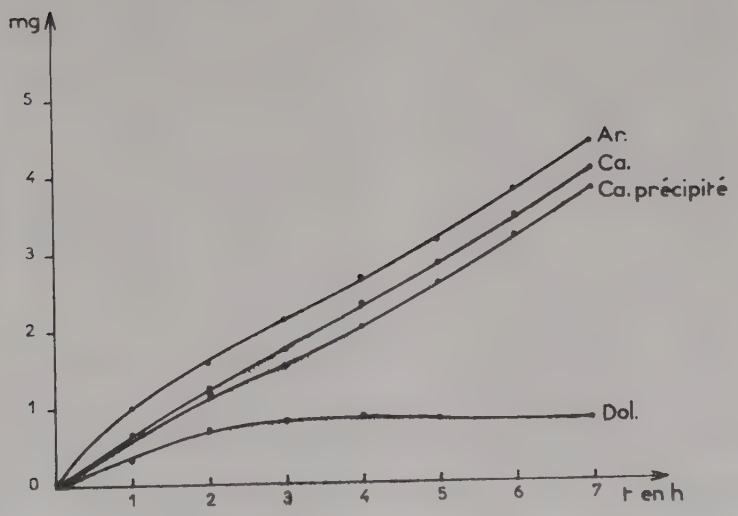


Fig. 15

La dolomie se distingue des trois autres variétés de carbonate et fixe beaucoup moins de phosphore. On atteint en 4 heures une saturation apparente et la courbe présente un maximum peu accentué mais analogue à celui que nous avions observé pour tous les carbonates mis en présence d'une solution très diluée (10 mg P_2O_5/l). Les trois calcaires ont des comportements extrêmement voisins et la rétention du phosphate croît constamment.

Solution à 500 mg P_2O_5/l

Les résultats du tableau XVIII permettent de tracer les courbes de la figure 16.

TABLEAU XVIII

Quantité de P_2O_5 retenu par 4 g de carbonate

Temps / Carbonates	1	2	3	4	5	6	7	Total
Aragonite	5	4,50	5	8,25	8,25	8,25	8,25	47,50
Calcite	3,68	2,50	3,00	5,00	6,00	4,00	4,00	28,18
Dolomie	1,50	1,50	1,50	1,50	1,20	0,80	1,50	9,50
Calcite précipitée	2,50	4,00	5,00	5,50	4,00	4,00	4,00	29,00

Comme avec la solution à 100 mg P_2O_5/l, l'évolution de la dolomie est nettement différenciée de celle des autres carbonates. Il semble qu'il existe toujours un maximum pour la fixation du phosphore car la courbe s'infléchit pour une abscisse correspondant à 4 heures. Ce maximum est donc fortement décalé dans le temps et ne pourrait probablement s'observer qu'avec des expériences d'une durée de 12 à

15 heures. Les trois autres solides manifestent une croissance continue de la rétention du phosphore mais l'aragonite possède une réactivité bien plus élevée que les calcites.

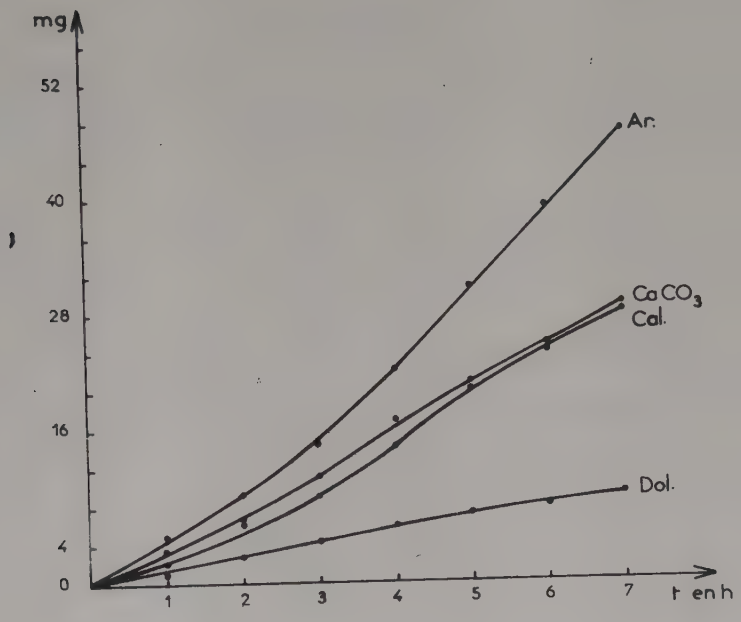


Fig. 16

Dans ces expériences d'ailleurs, le classement des carbonates dans l'ordre des pouvoirs fixateurs, croissant vis-à-vis des solutions phosphoriques, varie en fonction de la concentration de celles-ci comme suit :

- solution à 10 mg/l. Calcite précipitée, dolomie, calcite, aragonite.
- solution à 100 mg/l. Dolomie, calcite précipitée, calcite, aragonite.
- solution à 500 mg/l. Dolomie, calcite, calcite précipitée, aragonite.

Nous avons poussé plus loin certaines expériences afin de vérifier si une saturation des carbonates n'interviendrait pas ou si la transformation du carbonate serait totale. Nous avons opéré

avec des solutions à 500 mg P_2O_5/l en augmentant le temps de percolation jusqu'à 35 heures et en conservant le débit de 50 ml/h. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau XIX.

TABLEAU XIX

Quantité de P_2O_5 fixé en percolant 1750 ml d'une solution à concentration de 500 mg P_2O_5/l.

nombre de percolation / Carbonates	1	2	3	4	5	6	7	Total
Aragonite	15,62	50,00	37,50	40,62	37,50	36,00	38,00	255,5
Calcite	5,87	15,62	12,50	12,25	13,00	12,50	12,65	84,4
Dolomie	3,12	3,12	3,60	3,12	3,12	2,27	2,87	21,72
Calcite précipitée	3,12	43,77	56,25	75,00	97,00	106,25	106,25	487,62

Les résultats montrent (figure 17) que les quantités de phosphate fixé croissent avec le temps et lui deviennent finalement proportionnelles après une vingtaine d'heures de percolation quel que soit le produit considéré. Les phénomènes présentent cependant des différences qualitatives importantes. La calcite et la dolomie ont un pouvoir de fixation faible pratiquement constant pour cette dernière et la linéarité de la fixation en fonction du temps se manifeste très tôt. Pour les deux autres carbonates, elle intervient tardivement et la calcite précipitée présente alors la réactivité la plus grande, due sans doute à la grande surface des particules ou à une activité particulière après attaque des couches superficielles.

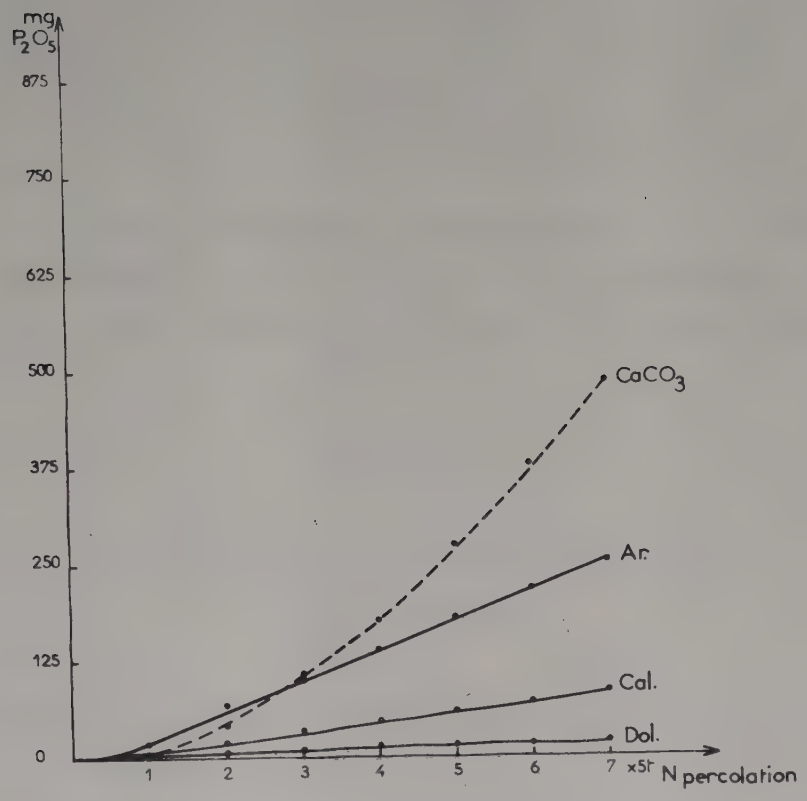


Fig. 17

VI .- DEGAGEMENT DE GAZ CARBONIQUE

Avec les deux solutions indiquées nous n'avons observé aucun dégagement de gaz carbonique. Il n'est intervenu qu'avec des solutions bien plus concentrées que nous avons utilisées ultérieurement en liaison avec l'étude radiocristallographique des solides.

VII .- EVOLUTION DU PH ET SOLUBILISATION DES IONS CALCIUM

La mesure du pH au cours de ces expériences montre qu'il croît beaucoup pendant la percolation pour atteindre des valeurs supérieures à 7 et peu variables d'un carbonate à l'autre. Les solutions acides solubilisant le calcium, nous avons dosé cet élément dans chacune des fractions émergeant des colonnes. Dans les tableaux suivants, à côté des valeurs finales du pH, nous exprimons nos résultats en mg de Ca pour 50 ml de solution et

l'ensemble est donné dans l'avant dernière colonne. Pour chaque série d'expériences nous avons aussi étudié l'action d'une solution nitrique de même pH que la solution de phosphate sur de la calcite. C'est ce que nous appelons témoin dans les tableaux et figures qui suivent.

Quatre solutions ont été utilisées dans les mêmes conditions avec un débit de 50 ml en 1 h 30, elles contenaient respectivement 0,1, 0,5, 1 et 5 g P_2O_5/l. Voici les résultats obtenus.

TABLEAU XX

Concentration 0,1 g P_2O_5/l (Ca^{++} libéré)

pH initial 5

N° de prise Carbonates	1	2	3	4	5	6	7	Total en mg	pH
Aragonite	1,10	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	6,50	7,8
Calcite	0,97	0,90	0,90	0,90	0,80	0,80	0,80	6,07	7,82
Dolomie	0,62	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	3,62	7,19
Carbonate précipité	0,85	0,85	0,83	0,90	0,75	0,75	0,80	5,73	8,2
Témoin Calcite + acide nitrique	0,55	0,36	0,40	0,36	0,36	0,33	0,35	2,71	7,51

TABLEAU XXI

Concentration 0,5 g P_2O_5/l (Ca^{++} libéré)

pH initial 4,7

N° de prise Carbonates	1	2	3	4	5	6	7	Total en mg	pH
Aragonite	1,30	1,33	1,36	1,80	1,80	1,75	1,80	11,14	8,40
Calcite	1,80	1,41	1,16	1,26	1,30	1,20	1,15	9,28	8,32
Dolomie	0,93	0,63	0,60	0,61	0,55	0,81	0,59	4,73	7,90
Carbonate précipité	1,80	1,80	1,55	1,41	1,45	1,07	1,30	10,38	8,50
Témoin Calcite + acide nitrique	0,60	0,39	0,45	0,44	0,40	0,39	0,40	3,07	7,92

TABLEAU XXII

Concentration 1 g P_2O_5/l (Ca^{++} libéré)

pH initial 4,54

N° de prise Carbonates	1	2	3	4	5	6	7	Total en mg	pH
Aragonite	2,15	2,65	1,93	2,15	2,33	2,34	2,35	15,92	7,72
Calcite	2,75	2,75	2,15	2,11	2,00	2,00	2,00	15,78	7,05
Dolomie	1,25	1,15	1,03	1,00	1,03	1,03	1,03	7,52	6,02
Carbonate précipité	2,50	2,15	1,92	2,50	2,42	2,06	2,25	15,82	7,40
Témoin Calcite + acide nitrique	0,90	0,82	0,75	0,62	0,62	0,69	0,65	5,06	8,38

TABLEAU XXIII

Concentration 5 g P_2O_5/l (Ca^{++} libéré)

pH initial 4,46

N° de prise Carbonates	1	2	3	4	5	6	7	Total en mg	pH
Aragonite	3,30	3,50	3,80	3,65	3,50	3,50	3,65	24,90	7,6
Calcite	3,65	3,00	3,30	3,50	3,65	3,50	2,50	23,10	6,36
Dolomie	2,50	2,50	2,50	2,80	2,50	2,50	1,92	17,22	5,5
Carbonate précipité	3,80	3,50	3,65	3,65	3,65	3,18	2,50	23,93	6,96
Témoin Calcite + acide nitrique	1,50	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	9,30	8,90

Les courbes des figures 18 et 19 représentent en fonction de la concentration des diverses solutions, l'évolution du pH et de la quantité de Ca libéré.

La variation du pH final présente un maximum en fonction des concentrations initiales pour les solutions de phosphates tandis qu'elle reste monotone pour les témoins nitriques. Avec ces derniers on recueille une solution neutralisée par l'attaque des carbonates et devenue nettement basique . Les solutions de phosphates au contraire ne réagissent que partiellement et les ions résiduels influencent largement par leur dissociation, la valeur finale du pH sauf dans le cas des solutions diluées pour lesquelles cet effet est atténué.

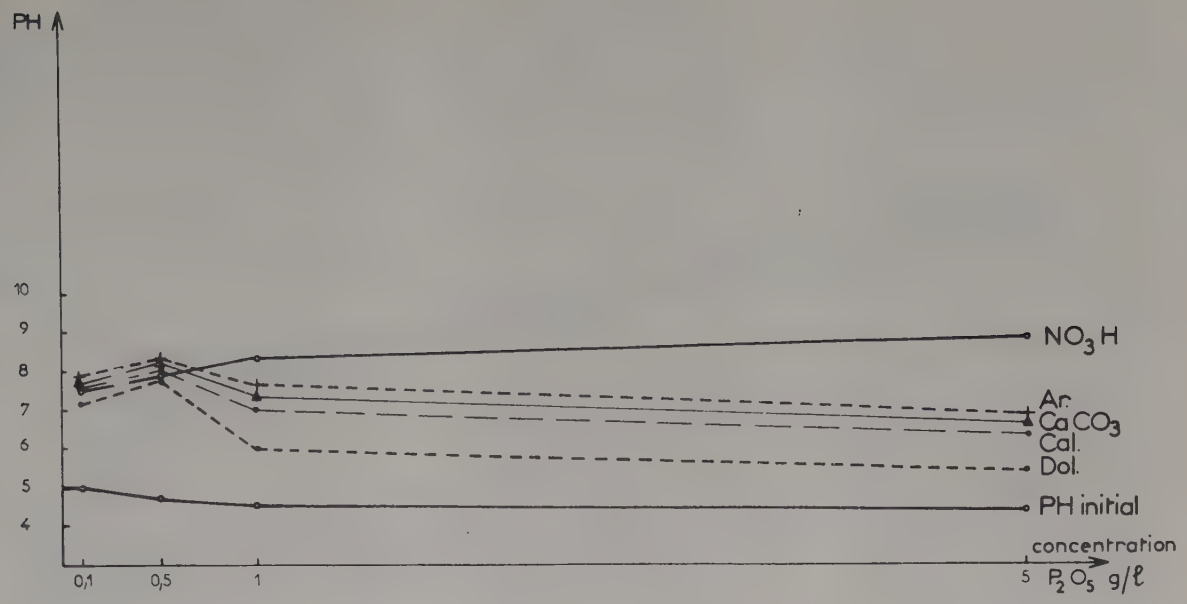


Fig. 18

Les quatre carbonates fournissent des résultats très voisins dans toute l'étendue des concentrations étudiées. Pour les solutions contenant moins de 1 g P_2O_5/l, on obtient des valeurs pratiquement identiques à celles que fournissent les témoins. Ces résultats montrent que les ions $H_2PO_4^-$ se sont transformés en $HPO_4^=$ au cours de la percolation mais partiellement seulement pour la solution la plus concentrée ou en présence de dolomie.

Les quantités d'ions calcium passant en solution croissent évidemment en fonction de la concentration des solutions donc de leur acidité mais on peut immédiatement faire plusieurs remarques :

- Les trois calcaires donnent des valeurs pratiquement identiques.

- La dolomie semble moins active mais la courbe ne fait état que du calcium et ne tient pas compte du magnésium libéré en quantité au moins égale. Ce minéral est donc en réalité aussi réactif que les calcaires et le devient même beaucoup plus en présence de la solution la plus concentrée qui dans ce cas possède encore un pH de 5,5.

- La solution nitrique fournit toujours des valeurs bien plus faibles que les précédentes.

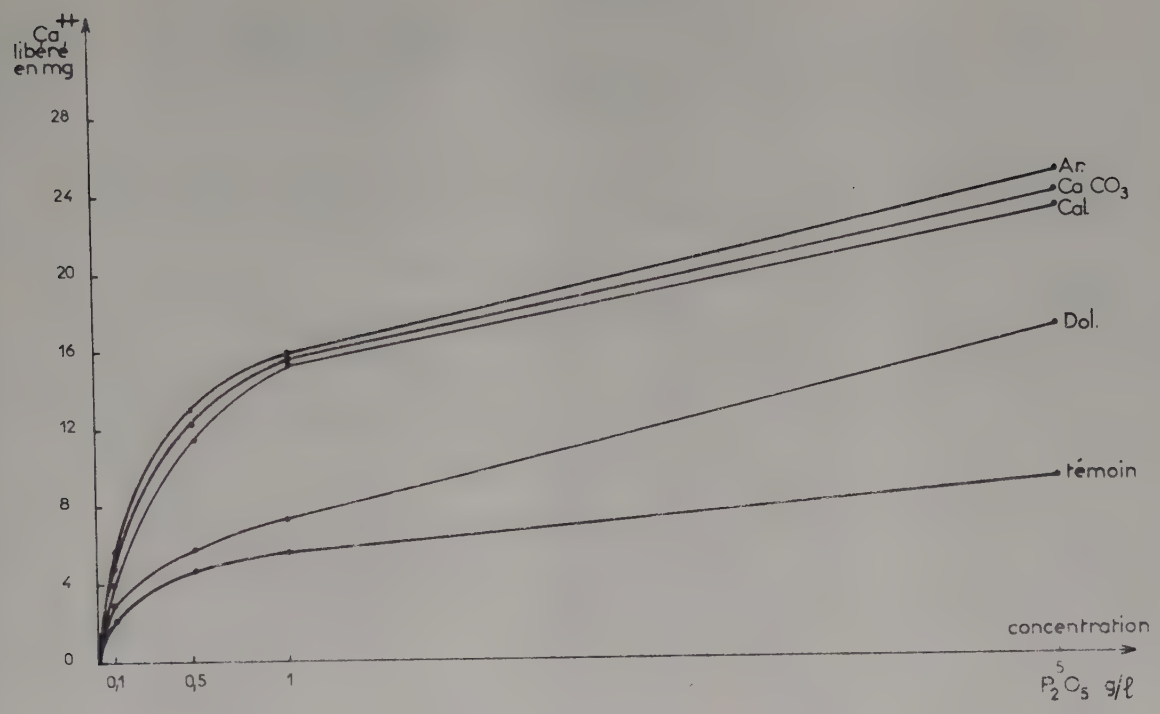


Fig. 19

Si l'on considère le rapport des quantités de Ca^{++} libérées par les solutions phosphoriques et les solutions témoins correspondantes et que l'on néglige les petites fluctuations observées d'une fraction à la suivante au cours d'une même percolation, on constate que les valeurs obtenues ne varient pas beaucoup en fonction du carbonate et présentent un léger maximum pour la concentration de 0,5 g P_2O_5/l (TableauXXIV). Pour la dolomie nous avons tenu compte du magnésium supposé libéré sensiblement comme le calcium. Les résultats ne peuvent s'expliquer par la seule acidité réelle ou potentielle des solutions.

Si l'on compare les figures 17 et 19, on s'aperçoit que les ions Ca^{++} libérés ne sont pas en rapport avec la quantité d'ions phosphoriques fixés ; ceux-ci croissent continellement et en forte proportion, ceux-là semblent tendre vers une limite.

TABLEAU XXIV

$\frac{Ca^{++}\ phosphate}{Ca^{++}\ acide}$ en fonction des concentrations pour l'ensemble des percolations.

Carbonates	Concentrations de P_2O_5 mg/l.			
	100	500	1000	5000
Aragonite	2,4	3,61	2,81	2,7
Calcite	2,24	3,3	2,8	2,5
Dolomie (Ca x 2)	2,67	3,1	2,7	3,7
Carbonate précipité	2,11	3,4	2,8	2,6

Comme dans le cas de la fixation du phosphore, nous avons aussi réalisé une expérience de longue durée avec un débit de 50 ml/h et une concentration de 0,5 g P_2O_5/l. Nous désirions savoir si dans ces conditions l'attaque des carbonates se continuait ou présentait un net ralentissement dû à la formation des composés enrobant les grains. Les valeurs indiquées dans le tableau XXV et la figure 20 montrent que le phénomène garde une allure pratiquement constante pendant toute la durée de l'expérience soit 35 heures.

La transformation des grains de carbonate a donc lieu régulièrement et on peut prévoir qu'elle se poursuivrait ainsi jusqu'à coeur.

Nous n'avons pas poursuivi l'étude de la fixation des ions phosphoriques par emploi de solutions beaucoup plus concentrées car l'attaque du calcaire avec dégagement de CO_2 devient trop importante comme nous le verrons plus loin.

TABLEAU XXV

Titre pondéral en ions Ca^{++} libérés après percolation de 35 heures à partir d'une solution phosphatée de concentration 500 mg P_2O_5/l.

nombre de percolation / Carbonates	1	2	3	4	5	6	7	Total
Aragonite	18,75	14,00	12,75	13,75	12,75	12,25	13,25	97,50
Calcite	14,00	13,75	13,25	13,75	13,25	12,75	12,75	93,50
Dolomie	8,25	10,00	9,25	8,25	8,75	8,75	8,25	61,50
Carbonate précipité	13,75	8,75	12,75	10,00	8,25	11,00	10,25	74,75
Témoin Calcite + acide nitrique	7,00	6,75	7,00	6,25	7,00	7,00	7,00	48,00

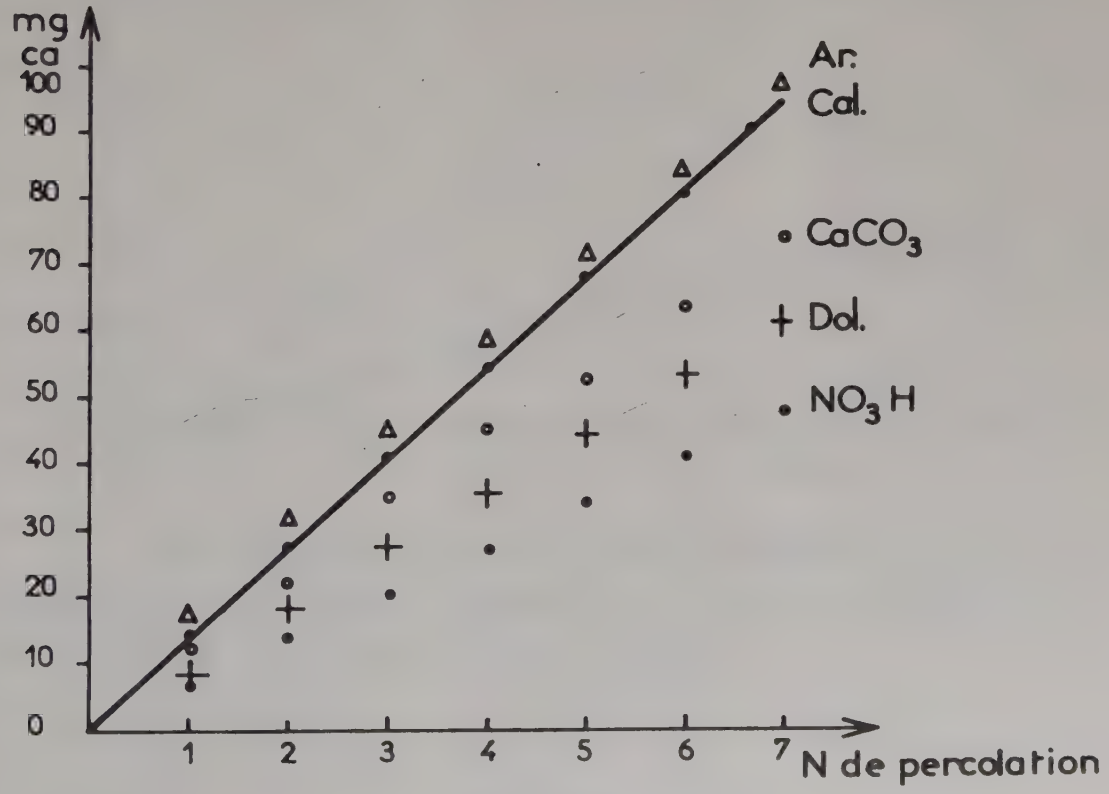


Fig. 20

VIII.- SOLUBILISATION DES PHOSPHATES

Les modalités de l'attaque des carbonates par des solutions de phosphates sont complexes. L'hypothèse initiale d'une adsorption en présence d'une solution très diluée ne peut être retenue et il y a, même dans ce cas, formation de phosphates peu solubles comme en témoigne la rétention des ions. Il nous a paru intéressant de confirmer la formation de ces substances en étudiant leur solubilité par élution avec de l'eau pure, d'un carbonate traité dans des conditions déterminées. Les phosphates doivent être peu sensibles à un tel traitement. C'est ce que nous avons constaté en utilisant des échantillons de carbonate au travers desquels avaient percolé 1,75 litre de solution à 500 mg P_2O_5/l. Il s'agit des substances correspondant aux points extrêmes des courbes de la figure 17, employées après lavage à l'alcool et séchage. L'élution a été pratiquée avec un débit d'eau distillée de 100 ml pour 1 h 30 et le phosphore et le calcium dosés dans chaque fraction de 100 ml.

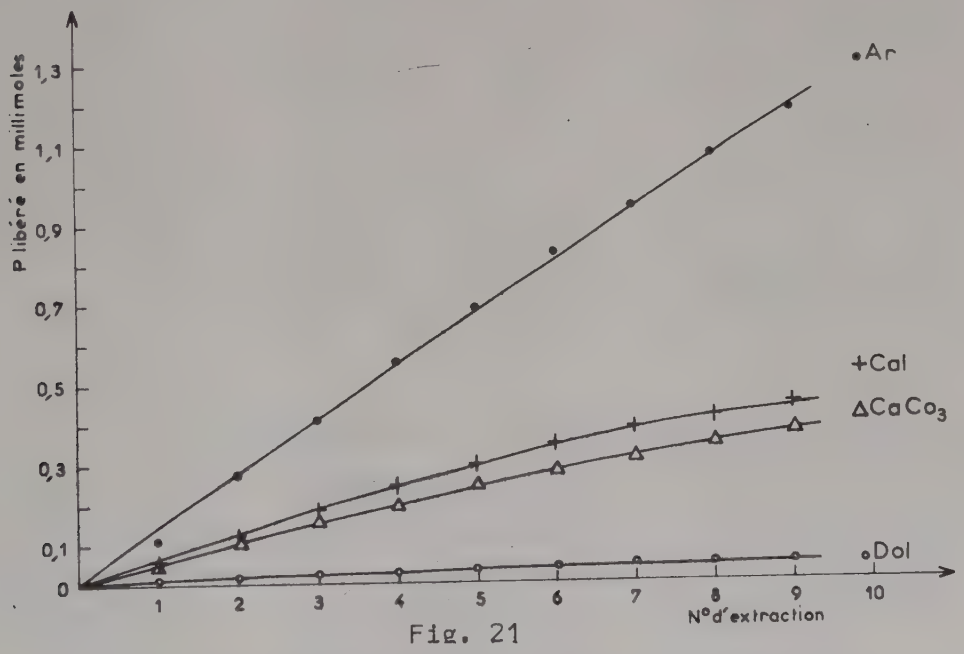


Fig. 21

Les résultats sont indiqués dans les tableaux XXVI et XXVII où ils sont exprimés en mg de P_2O_5 ou Ca pour la première ligne, en millimoles P ou Ca pour la seconde ligne.

Les figures 21, 22 et 23 représentent, en fonction du nombre de percolations, l'évolution des phénomènes. En ce qui concerne le phosphore (figure 22) les valeurs sont rapportées à la quantité de cet élément initialement présente dans le solide.

Les ions phosphoriques sont libérés lentement avec une vitesse sensiblement constante ce qui s'accorde avec une solubilisation d'un solide et non une désorption. Le classement des quatre sels obtenus ici n'est pas en relation avec celui qu'on déduit de la fixation du phosphore mais il s'accorde avec celui que nous avons signalé au début de ce chapitre à propos d'une autre élution.

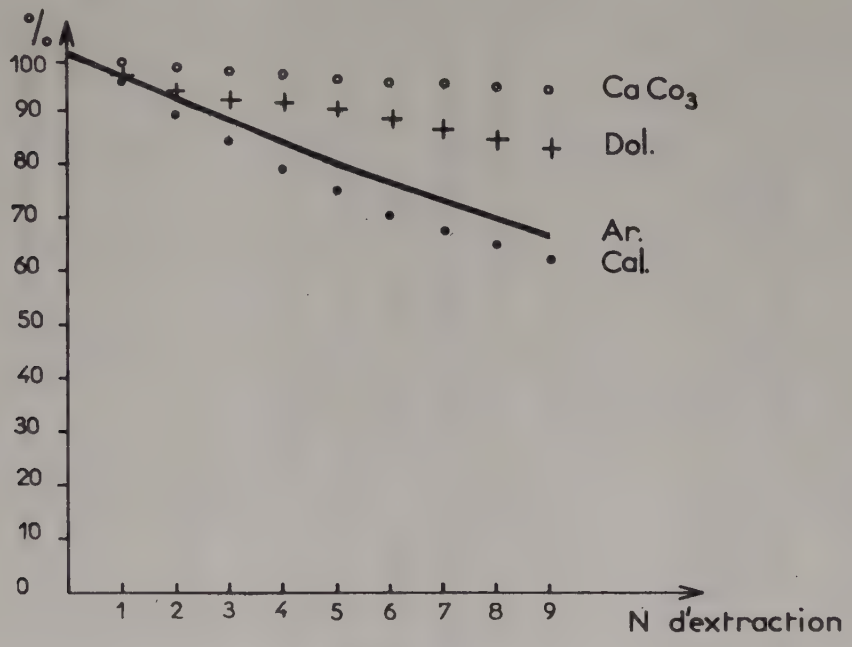


Fig. 22

Le carbonate précipité qui manifeste le plus grand pouvoir fixateur dans les conditions du traitement ne libère les ions phosphoriques qu'avec une extrême lenteur, moins de 10 % en 13 heures. L'aragonite et la calcite subissent des évolutions pratiquement identiques avec une dissolution relativement rapide.

Pour la dolomie, la perte régulière paraît notable mais on ne doit pas oublier qu'elle est relative à une quantité initiale de phosphore très faible comme l'indique la figure 21.

TABLEAU XXVI

P_2O_5 libéré au cours de 9 extractions

Nombre d'extraction / Carbonates	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
Aragonite	8,15	11,50	10,00	9,80	9,80	9,80	8,60	9,00	8,70	85,35
	0,114	0,161	0,140	0,137	0,137	0,137	0,120	0,126	0,122	1,194
Calcite	4,00	4,80	4,50	4,00	4,00	3,50	2,80	1,87	2,50	31,97
	0,056	0,067	0,063	0,056	0,056	0,049	0,039	0,026	0,035	0,447
Dolomie	0,80	0,50	0,30	0,30	0,20	0,40	0,50	0,30	0,17	3,47
	0,011	0,007	0,004	0,004	0,003	0,006	0,007	0,004	0,002	0,048
Calcite précipitée	3,80	3,80	3,38	3,30	3,00	2,80	2,65	2,32	2,30	27,35
	0,053	0,053	0,047	0,046	0,042	0,039	0,037	0,032	0,032	0,380

TABLEAU XXVII

Ca libéré au cours de 9 extractions

Nombre d'extraction / Carbonates	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
Aragonite	4,90 0,122	5,30 0,132	5,10 0,127	5,10 0,127	5,30 0,132	4,90 0,122	5,30 0,132	4,60 0,115	4,40 0,110	44,90 1,119
Calcite	3,70 0,092	4,40 0,110	4,10 0,102	4,00 0,100	4,10 0,102	4,10 0,102	4,10 0,102	3,70 0,092	4,00 0,100	36,20 0,902
Dolomie	2,70 0,067	2,70 0,067	2,40 0,060	2,40 0,060	2,40 0,060	2,40 0,060	2,80 0,070	2,00 0,050	2,00 0,050	21,80 0,544
Calcite précipitée	7,30 0,182	7,50 0,187	4,90 0,122	4,60 0,115	4,40 0,110	4,60 0,115	4,00 0,100	3,70 0,092	3,70 0,092	44,70 1,115

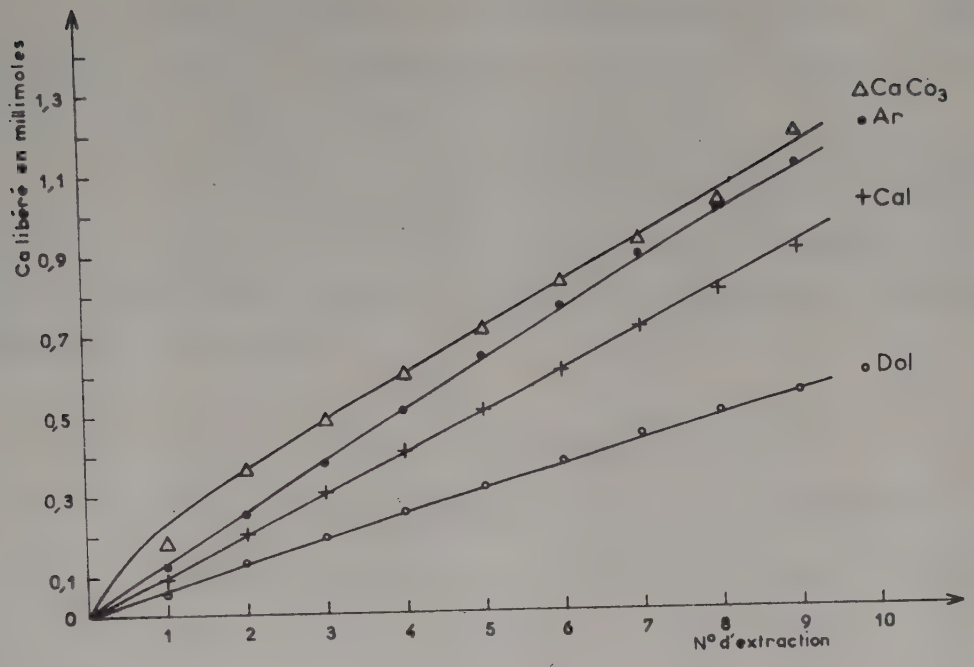


Fig. 23

Si l'on compare ces résultats avec ceux que nous avons obtenus en utilisant une solution à 10 mg P_2O_5/l (cf. figure 11 page 48), on constate que la solubilisation des phosphates était beaucoup plus rapide et devenait totale en un temps très court par exemple 4 heures pour l'aragonite, alors que dans ce même temps nous ne perdons ici que 10 % du phosphore inital. Si l'on extrapole les courbes de la figure 11 on peut estimer qu'en 10 à 15 heures tout le phosphore sera passé en solution quel que soit le carbonate, ici nous en perdons au maximum 40 % environ.

Ces différences ne proviennent pas uniquement des masses mises en jeu car pour les solutions à 10 mg P_2O_5/l, l'aragonite qui fixait la plus grande quantité d'ions phosphoriques, était aussi la première à l'abandonner, le phénomène inverse se produisait avec le carbonate de calcium précipité. Avec la solution à 500 mg/l, les résultats changent. Le carbonate qui fixe le maximum de phosphore l'abandonne le plus difficilement mais l'aragonite second pour la fixation donne toujours une redissolution facile.

On peut donc conclure de cette comparaison que la nature des phases formées initialement doit varier dans sa nature ou sa texture selon le carbonate dont elle est issue.

Le problème est de plus, compliqué par l'évolution en présence d'eau, des solides apparus probablement sous forme de gels. Ce point de vue est confirmé par le tableau suivant qui donne le rapport du nombre de millimoles de calcium et de phosphore dans chacune des fractions étudiées.

TABLEAU XXVIII

Valeur du rapport $\frac{\text{mmole P}}{\text{mmole Ca}}$ au cours de l'extraction

Nombre d'extraction / Carbonates	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Aragonite	1,1	0,8	0,9	0,9	1,0	0,9	1,1	0,9	0,9
Calcite	1,6	1,6	1,6	1,8	1,8	2,1	2,6	3,5	2,9
Dolomie	6,1	11,2	15,2	15,2	30,3	12,0	11,8	12,5	25,0
Calcite précipitée	3,4	3,5	2,6	2,5	2,7	3,0	2,7	2,9	2,9

Compte tenu des erreurs et des fluctuations inévitables dans de telles expériences, on constate que si les valeurs sont assez voisines d'une fraction à l'autre pour un même carbonate, elles varient considérablement avec la nature de ce dernier. La lixiviation donne avec l'aragonite une solution riche en phosphore, avec le carbonate de calcium précipité une solution riche en calcium. Si donc la nature du carbonate de calcium n'avait aucune influence sur l'état du produit obtenu primitivement, il faudrait admettre qu'elle intervient

au moins dans son évolution résultant de l'action de l'eau.

Les valeurs données pour la dolomie sont calculées avec le seul calcium. En tenant compte de quantités de magnésium supposées égales à celles du calcium, ce carbonate accuse par rapport aux autres un écart encore plus considérable . Le phosphore ne repasse pratiquement pas en solution. L'intervention du magnésium entraînerait donc la formation d'une phase nouvelle dont l'évolution par hydrolyse entrainerait l'insolubilité et le calcium seul serait libéré d'où les valeurs très élevées du rapport Ca/P.

IX.- ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Nous avons essayé de mettre en évidence par analyse radiocristallographique, les espèces intermédiaires intervenant dans l'évolution. Il était nécessaire qu'elles fussent présentes en quantité suffisante pour être détectées et cela nous a obligé à utiliser des solutions de phosphate très concentrées qui attaquent fortement les carbonates étant donné les pK correspondant aux diverses acidités 2,1 - 7,2 et 12 pour H_3PO_4, 6,4 et 10,2 pour H_2CO_3 (70). Nous avons utilisé deux méthodes.

Percolation

Avec le même mode opératoire que précédemment nous avons employé des solutions contenant entre 0,19 à 191,5 g KH_2PO_4/l, dont 250 ml percolaient en 10 heures, 4 g de carbonate.

Avec les solutions contenant moins de 10 g/l nous n'avons rien observé. Au-delà de cette concentration, avec les solutions à 19,15 - 95,75 et 191,5 g/l nous avons observé des dégagements de CO_2 plus ou moins importants. Les résultats sont donnés dans le tableau XXIX.

On remarque que la dolomie n'est pas attaquée par la solution la plus faible. L'examen des résidus aux rayons X révèle la seule présence de phosphate bicalcique dihydraté ($CaHPO_4$, 2 H_2O) à côté du carbonate initial.

TABLEAU XXIX

Quantité de CO_2 dégagé pendant 10 heures

	Solution à 19,15 g KH_2PO_4/l pH initial = 4,4		Solution à 95,75 g K_2PO_4/l pH initial = 4,22		Solution à 191,50 g KH_2PO_4/l
Carbonates	CO_2 dégagé en mg	pH final	CO_2 dégagé en mg	pH final	CO_2 dégagé en mg
Aragonite	22	6,35	767	5,50	852
Calcite	14	5,58	665	4,90	776
Dolomie	-	5,43	202	4,70	307
Calcite précipitée	25	6,58	802	5,53	860

Après percolation, les solutions contenant des phosphates solubles évoluent peu à peu et abandonnent après un repos de 10 h environ, un précipité blanc dont la masse croît avec la concentration initiale des solutions et pour chacune d'elle avec le volume de CO_2 libéré par l'attaque initiale. Ce précipité est constitué de phosphate bicalcique.

Le temps de contact entre les solides et la solution percolante est trop court pour réaliser un équilibre entre les ions phosphates et les carbonates. Une quantité très importante de $H_2PO_4^-$ passe donc à travers les colonnes de percolation sans avoir réagi ; ceci est une des raisons pour lesquelles les solutions possèdent après expérience, un pH relativement bas dû à la présence des ions $H_2PO_4^-$ résiduels. Cela nous a amené à utiliser la technique suivante pour permettre aux systèmes d'atteindre un équilibre.

Réaction en fiole

Dans des godets à fond large, nous avons placé 4 g de chaque carbonate, en contact avec 50 ml d'une solution de KH_2PO_4 à 191,500 g/l.

Le temps de mise à l'équilibre varie avec le type de carbonate. Le tableau XXX présente la quantité de CO_2 dégagé et la durée de l'attaque pour chacun d'eux. Les courbes des figures 24 et 25 représentent respectivement les quantités de CO_2 dégagé dans chaque intervalle de 4 heures et la quantité totale dégagée en fonction du temps.

Une partie du résidu de chaque godet a été lavée avec de l'alcool à 95°, séchée à l'air libre et examinée aux rayons X. Les résultats obtenus sont qualitativement les mêmes pour tous les carbonates.

TABLEAU XXX

Variation de la durée de la réaction et la quantité de CO_2 dégagé

Carbonates	CO_2 dégagé pendant 20 heures en mg	CO_2 dégagé total en mg	Durée de la réaction en heures
Aragonite	1000	1292	73
Calcite	847	1062	90
Dolomie	351	534	114
Calcite précipitée	1074	1242	67

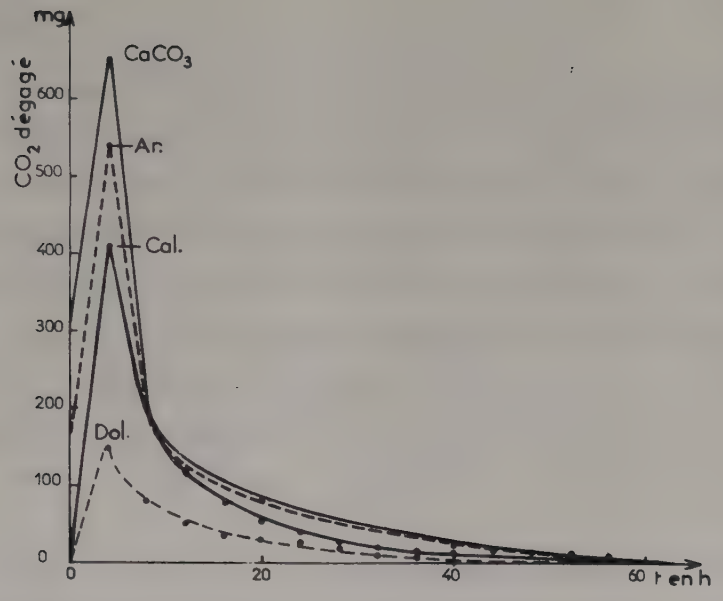

mg
CO_2 dégagé
$CaCO_3$
Ar.
Cal.
Dol.
600
500
400
300
200
100
0
0
20
40
60
t en h

Fig. 24

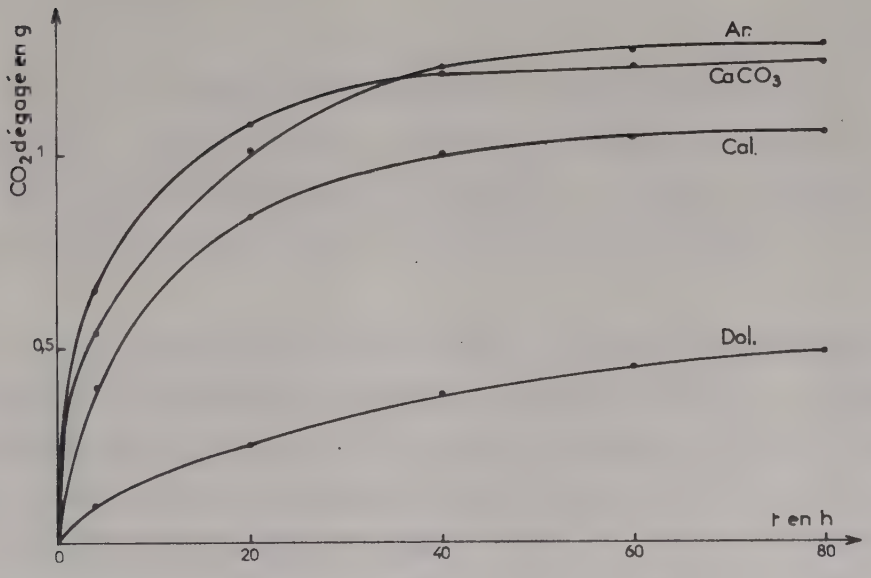

CO_2 dégagé en g
Ar.
$CaCO_3$
Cal.
Dol.
1
0,5
0
20
40
60
80
t en h

Fig. 25

On détecte les raies du phosphate bicalcique dihydraté et beaucoup plus faiblement celles de $K_3CaH(PO_4)_2$ à côté de celles du carbonate initial.

X.- DISCUSSION

Lorsque l'on met en présence de carbonates, une solution de phosphate à faible concentration, on observe une libération de calcium qui croît avec la concentration. Mais nous n'avons enregistré aucun dégagement de gaz carbonique et les rayons X n'ont montré aucune formation de phosphate malgré la rétention d'une quantité relativement grande d'ions phosphoriques par les carbonates. Cela est dû à ce que la proportion d'acide phosphorique reste faible et que d'autre part, le gaz carbonique produit étant en faible quantité, il s'adsorbe sur la surface des particules ou est dissout dans la solution.

Dans le cas des expériences menées avec des solutions phosphatées à forte concentration, comme celles qu'on peut trouver autour des particules d'engrais dans le sol, ces solutions réagissent avec les carbonates. Nous avons observé au cours de nos expériences, un dégagement d'une certaine quantité de CO_2 et la formation de plusieurs genres de phosphates.

Nous avons signalé qu'à partir d'une concentration de 19,15 g KH_2PO_4/l les carbonates suivants : aragonite, calcite et calcite précipitée réagissent. Le dégagement de CO_2 a lieu avec tous les carbonates pour la concentration de 95,75 PO_4/l.

L'examen des solides aux rayons X, montre la présence d'une forte quantité de phosphate bicalcique dihydraté $CaHPO_4$, 2 H_2O et une faible quantité du phosphate double de calcium et de potassium $K_3CaH(PO_4)_2$. Ces résultats peuvent s'expliquer ainsi :

Le phosphate monopotassique réagit sur les carbonates en milieu aqueux, pour donner directement le phosphate bicalcique selon la réaction suivante :

1) $2\ KH_2PO_4 + CaCO_3 \rightarrow K_2HPO_4 + CaHPO_4 + CO_2 + H_2O$

L'évolution du phosphate bicalcique selon :

2) $4\ CaHPO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + Ca(H_2PO_4)_2$

a certainement peu d'importance ici mais en présence des ions $HPO_4^=$ et K^+ il peut se former une petite quantité de phosphate double selon l'une des deux réactions :

3) $KH_2PO_4 + K_2HPO_4 + CaCO_3 \rightarrow K_3CaH(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O$

4) $3\ K_2HPO_4 + CaHPO_4 + CaCO_3 \rightarrow 2\ K_3CaH(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O$

La seconde prenant sans doute de l'importance au fur et à mesure que le système évolue et que le phosphate mono potassique disparaît selon 1). Les phosphates bipotassique et bicalcique formés par cette dernière, sont consommés respectivement dans un rapport 3) par la réaction 4) ce qui explique la forte proportion du sel de calcium par rapport au sel double.

Le phosphate $K_3CaH(PO_4)_2$ est connu seulement par les travaux de Frazier et ses collaborateurs et nous nous étendrons sur ce point à la fin du chapitre suivant. Les propriétés de ce sel sont mal connues et d'une manière générale il ne semble pas non plus exister de travaux sur l'évolution des phosphates doubles de calcium et de potassium dans les sols.

XI.- CONCLUSION

Tout cet ensemble de résultats n'est pas suffisant pour expliquer les détails des phénomènes mais il permet de dégager quelques faits importants.

La plupart des travaux antérieurs ont été réalisés avec $CaCO_3$ précipité. Or nous avons montré que des différences importantes se manifestent d'un carbonate à l'autre, dans leur comportement comme

dans l'évolution en présence d'eau des produits initialement formés. Il est donc difficile d'étendre brutalement à tous les carbonates, les résultats obtenu avec l'un d'eux et notamment aux espèces naturelles présentes dans les sols calcaires, ce qui a été trouvé pour $CaCO_3$ précipité; d'autant que les écarts observés peuvent varier beaucoup, notamment en fonction de la concentration des solutions de phosphates initiales. Le cas de la dolomie est particulièrement remarquable.

L'action directe de KH_2PO_4 sur les divers carbonates donne du phosphate bicalcique et un sel double $K_3CaH(PO_4)_2$. Les réactions apparemment vives obtenues avec des solutions concentrées, se prolongent ensuite entre espèces dissoutes pour donner une précipitation de $CaHPO_4$.

CHAPITRE VI

ACTION DES SOLUTIONS DE PHOSPHATE DIPOTASSIQUE SUR LES CARBONATES

I.- INTRODUCTION

Le travail effectué avec les phosphates monopotassiques et décrit dans les chapitres précédents, a été étendu au phosphate dipotassique. Nous avons ainsi étudié l'action des ions $PO_4H^=$ qui interviennent normalement au cours de la neutralisation partielle des ions PO_4H^-. Les auteurs antérieurs ont généralement travaillé avec des phosphates solubles et n'ont guère utilisé que des phosphates mono basiques. Bien que les réactions de ces sels sur les calcaires amènent leur rétrogradation à l'état de phosphate moins acide, il nous est apparu intéressant d'étudier le comportement du phosphate dimétallique, les ions $PO_4H^=$ existant dans les solutions provenant de la lixiviation d'un grain d'engrais. De plus pour les pH compris entre 7 et 12,5, les ions $PO_4H^=$ deviennent prédominants comme le montre la figure 14 (chapitre V , page 54). Les sols calcaires ont

un pH généralement compris entre 7,5 et 9 et l'équilibre des solutions dans ces conditions justifie cette étude.

II.- TECHNIQUE

Nous avons employé les mêmes échantillons de carbonate qu'au chapitre précédent et nous avons opéré de façon identique en suivant le même programme de travail. 5 types de solutions ont été utilisés. Les essais réalisés par agitation ont été conduits avec une solution à 10 mg P_2O_5/l et les expériences de percolation avec les solutions suivantes : 0,010, 0,100, 0,500, 1 et 5 g P_2O_5/l. L'appareillage ne comporte pas de dispositif particulier pour ces diverses manipulations.

III.- ETUDE COMPARATIVE DES POUVOIRS D'ADSORPTION DES DIFFERENTS CARBONATES

Influence du temps

Ce facteur a été étudié pour des durées d'expériences comprises entre 15 mn et 17 h.

Les résultats exprimés en mg fixés par 4 g de carbonate sont consignés dans le tableau XXXI et la figure 26.

Les résultats sont qualitativement les mêmes que ceux que nous avons obtenus avec une solution de KH_2PO_4. La fixation tend rapidement vers une limite et la quantité de phosphate fixée n'évolue plus guère après deux heures d'expérience. Les différences qui se manifestent tiennent en deux points.

Si l'on excepte l'aragonite pour laquelle les résultats obtenus dans les deux cas sont très peu différents, on constate que tous les autres carbonates fixent davantage de phosphore et plus rapidement lorsqu'ils sont en présence d'ions $PO_4H^{=}$ au lieu de $PO_4H_2^{-}$. Leur classement déterminé par la quantité limite d'ions phosphoriques absorbés reste cependant le même. La calcite et la dolomie ont dans le cas présent des comportements beaucoup moins différents qu'en présence de $PO_4H^{=}$ mais c'est le carbonate de calcium

TABLEAU XXXI

Quantité de P_2O_5 fixé par les différents carbonates en fonction du temps.

Carbonates	Temps					
	15 mn	30 mn	1 h	2 h	5 h	17 h
Aragonite	82	88	93	96	97,5	97,6
Calcite	63	70	74,3	77	78	78
Dolomie	56,5	65	70	73	75	76
Calcite précipitée	42,6	50	54	55,4	56,7	57

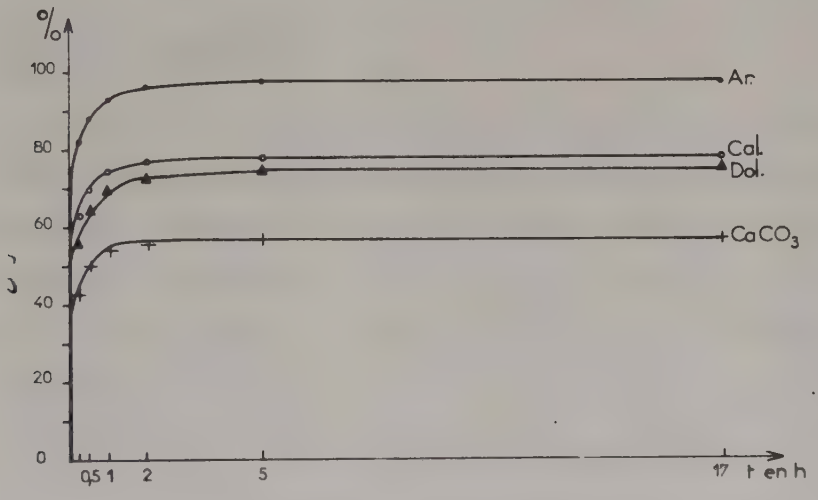


Fig. 26

qui présente les écarts les plus importants. Nous les avons représentés sur la figure 27 où sont portées, en abscisses, les durées d'expériences et en ordonnées, le rapport entre la quantité de phosphore fixée en un temps donné et la quantité limite adsorbée en 17 heures. Les courbes 1 et 2 relatives respectivement aux phosphates mono et dipotassiques montrent la rapidité de la fixation dans le second cas

compte tenu qu'en 17 heures les quantités de phosphore absorbées sont sensiblement les mêmes pour les deux types d'expériences.

Nous n'avons pas répété avec le phosphate dipotassique toutes les expériences décrites au chapitre précédent pour étudier l'influence de la surface et des quantités de phosphate mises en jeu.

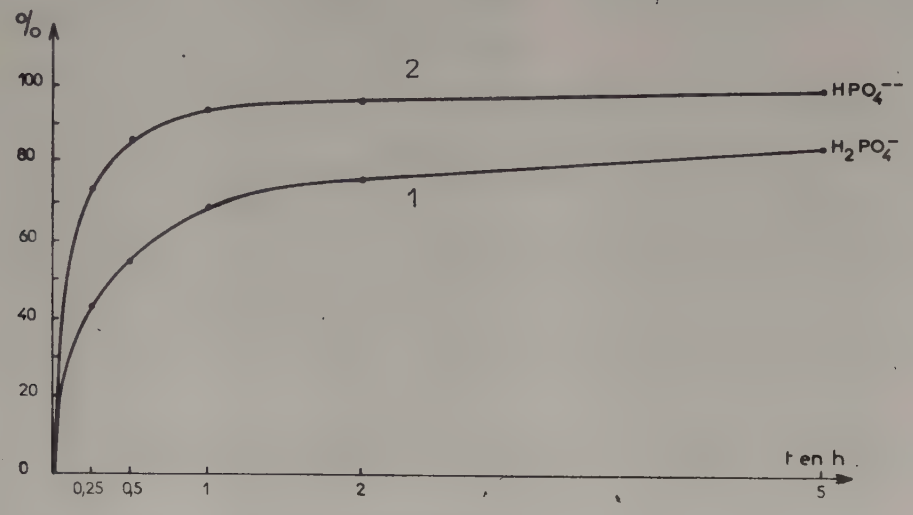


Fig. 27

IV.- ETUDE PAR PERCOLATION

Comme dans le cas du phosphate monopotassique, nous avons avec K_2HPO_4 réalisé des expériences par percolation des solutions phosphoriques au travers d'un lit de solide constitué de carbonate dispersé dans des granulés de quartz lavé et purifié. La technique employée est celle que nous avons décrite dans le troisième chapitre de ce mémoire et nous avons utilisé des solutions de phosphate percolant à raison de 50 ml/heure, et de concentrations très variables allant de 10 mg à 5 g P_2O_5/l. Etant donné que ces solutions ont pour des concentrations égales, un pH plus élevé que les solutions de sel monométallique, nous espérions observer des phénomènes de fixation importants sans que l'acidité du milieu intervienne pour attaquer les carbonates.

V.- ETUDE GENERALE

Nous l'avons réalisée avec une solution à 10 mg P_2O_5/l. Les résultats concernant la fixation du phosphore et les quantités de

calcium sont respectivement consignées dans les tableaux XXXII et XXXIII. Les valeurs sont relatives à chacune des fractions de 50 ml analysées après percolation ; la somme totale figure dans la dernière colonne de chaque tableau.

TABLEAU XXXII

P_2O_5 fixé en mg

Carbonates	Nombre de percolations							
	1	2	3	4	5	6	7	TOTAL
Aragonite	0,288	0,228	0,250	0,168	0,188	0,188	0,125	1,435
Calcite	0,250	0,188	0,150	0,125	0,125	0,068	0,068	0,974
Dolomie	0,188	0,175	0,100	0,100	0,068	0,038	0,038	0,707
Calcite précipitée	0,188	0,100	0,125	0,125	0,100	0,100	0,070	0,808

TABLEAU XXXIII

Ca^{++} libéré en mg

Carbonates	Nombre de percolations							
	1	2	3	4	5	6	7	TOTAL
Aragonite	0,18	0,070	0,070	0,080	0,060	0,060	0,060	0,580
Calcite	0,080	0,080	0,056	0,080	0,064	0,058	0,020	0,488
Dolomie	0,064	0,058	0,044	0,044	0,060	0,044	0,044	0,358
Calcite précipitée	0,180	0,130	0,100	0,080	0,080	0,070	0,060	0,700

Nous en avons déduit les figures 28 et 29 que l'on peut rapprocher de la figure 30.

On constate que les quantités d'ions phosphoriques fixés croissent très vite dans le cas présent et ne passent, pour aucun carbonate, par une valeur maximum analogue à celles que nous avions détectées avec KH_2PO_4. Ce maximum avait été obtenu après percolation de 200 ml de solution environ. L'utilisation de 350 ml montre que l'évolution est ici toute différente.

On peut remarquer ainsi que l'on ne retrouve pas vis-à-vis de K_2HPO_4 le classement des carbonates observés avec KH_2PO_4. L'aragonite se distingue par un pouvoir fixateur nettement plus élevé que les autres, mais la calcite et la dolomie conservent la même position relative ; le carbonate précipité manifeste ici un pouvoir fixateur intermédiaire entre celui des deux carbonates précédents.

La teneur en calcium des solutions recueillies, diminue faiblement d'une fraction à la suivante et les quantités mises en jeu restent très faibles. Elles correspondent, pour le carbonate précipité qui est le plus actif, de ce point de vue, à la solubilisation après 7 percolations de 1,75 mg de $CaCO_3$ sur les 4 g mis en jeu.

L'attaque du carbonate n'est d'ailleurs pas en relation avec la fixation des ions phosphoriques, le classement des divers sels est différent sur les figures 28 et 29. Le carbonate précipité présente une réactivité supérieure à celle des espèces naturelles.

La mise en solution des carbonates par réaction avec les solutions étant négligeable, la fixation des ions phosphoriques peut provenir d'une adsorption ou de la formation aux dépens du calcium libéré de phosphates insolubles ... Dans le premier cas, l'élution par l'eau pure ou une solution à pH faiblement acide devrait comme pour KH_2PO_4 amener une désorption sinon totale du moins très importante des ions fixés. Cette étude a été menée à partir d'échantillons de carbonate traités avec 350 ml de solution à 10 mg P_2O_5/l. Les solides ont été dans chaque cas lavés à l'alcool pour éliminer la solution phosphorique puis séchés avec précaution à la température ordinaire. L'élution a été pratiquée avec de l'eau pure ou une solution acide diluée de pH égal à 2. Les dosages étaient effectués sur

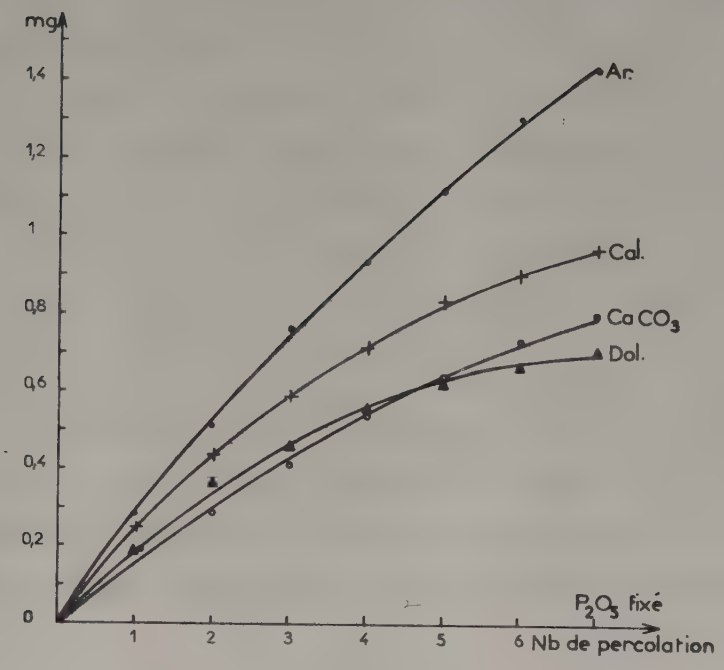

mg
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Ar.
Cal.
Ca CO3
Dol.
P2O5 fixé
1
2
3
4
5
6 Nb de percolation

Fig. 28

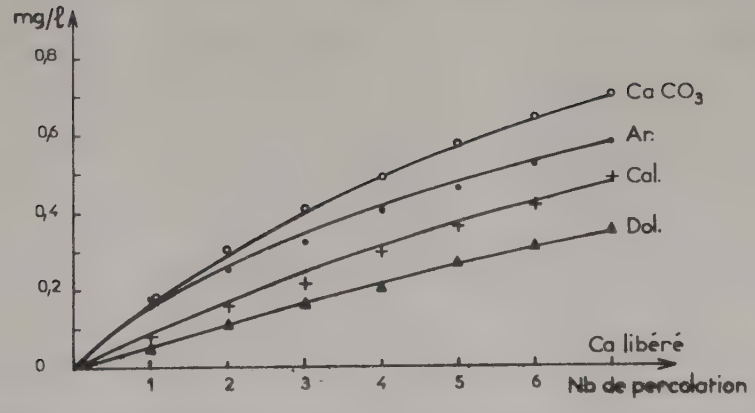

mg/l
0,8
0,6
0,4
0,2
0
Ca CO3
Ar.
Cal.
Dol.
Ca libéré
1
2
3
4
5
6
Nb de percolation

Fig. 29

des fractions successives de 50 ml.

Avec l'eau, on ne détecte pas de phosphates dans les 250 cc de liquide recueillis après 5 heures d'expérience. Il semble donc malgré la faible concentration des solutions de phosphates employées que les ions ne soient pas adsorbés mais aient attaqué les carbonates avec formation de phosphates insolubles. Les faibles quantités de calcium passées en solution confirment ce point de vue. C'est cette absence de désorption qui nous a amené à effectuer le traitement avec une solution nettement acide. Nous pensions ainsi solubiliser les phosphates formés au cours de la percolation.

La solution nitrique, quoique plus active, n'a pas fourni de résultats très différents. Ils sont indiqués dans le tableau suivant. On remarque que les quantités de phosphate libérées sont dans tous les cas extrêmement faibles et qu'après une durée de 2 h 30 il reste toujours dans le carbonate au moins 99 % du phosphate primitivement fixé.

Tableau XXXIV

P_2O_5 désorbé en % du phosphate initial

Carbonates	Nombre d'extractions					% du phosphate libéré
	1	2	3	4	5	
Aragonite	0,21	0,17	0,04	0	0	0,42
Calcite	0,25	0,12	0	0	0	0,37
Dolomie	0,43	0	0	0	0	0,43
Calcite précipitée	0,38	0,14	0	0	0	0,52

De plus, les très faibles quantités détectées ne sont pas régulièrement réparties au cours de l'extraction. On les observe dans les deux ou trois premières fractions. Ces résultats confirment la formation d'une espèce chimique nouvelle, extrêmement stable au sein des carbonates étudiés.

Influence de la concentration

Nous avons étudié le comportement des divers solides en fonction de la concentration des solutions afin d'examiner si les phénomènes observés avec une solution très dilué , conservaient au moins qualitativement leurs caractères. Nous avons donc opéré avec les quatre concentrations indiquées plus haut. Les expériences ont été conduites de la même façon pour toutes les séries : percolation en 5 h de 350 ml de solution au travers de 4 g de carbonate mélangé à 50 g de quartz et dosage dans chaque percolation de 50 ml des ions $PO_4^{=}$, Ca^{++} et éventuellement Mg^{++}.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants relatifs aux quatre séries d'expériences. Ils indiquent les quantités de phosphates fixées et les quantités de calcium libérées.

TABLEAU XXXV

Quantité de P_2O_5 fixé (A) et de Ca^{++} libéré (B) en fonction de la durée des expériences pour diverses concentrations.

100 mg/l P_2O_5 (A)

Carbonates	Nombre de percolations							Total
	1	2	3	4	5	6	7	
Aragonite	1,5	1,5	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	9,87
Calcite	1,50	1,37	1,37	1,37	1,25	1,25	1,25	9,37
Dolomie	1,625	1,375	1,20	1,250	1,375	1,125	1,25	9,07
Calcite précipitée	1,87	1,375	1,3	1,3	1,3	1,375	1,375	9,90

100 mg/l Ca^{++} (B)

Carbonates	Nombre de percolations							Total
	1	2	3	4	5	6	7	
Aragonite	0,07	0,052	0,052	0,040	0,050	0,040	0,050	0,354
Calcite	0,070	0,050	0,050	0,040	0,050	0,050	0,050	0,360
Dolomie	0,050	0,042	0,040	0,040	0,040	0,04	0,040	0,292
Calcite précipitée	0,064	0,060	0,048	0,049	0,044	0,050	0,044	0,359

500 mg P_2O_5 (A)

Carbonates	Nombre de percolations							Total
	1	2	3	4	5	6	7	
Aragonite	8,75	6,25	11,25	8,50	6,250	10,00	7,00	58,00
Calcite	9,50	10,00	7,50	7,50	7,50	7,70	7,50	57,20
Dolomie	10,00	8,70	6,25	6,75	6,250	7,50	7,50	54,95
Calcite précipitée	8,50	11,50	7,50	7,50	10,00	6,25	7,50	58,75

500 mg Ca^{++} (B)

Carbonates	Nombre de percolations							Total
	1	2	3	4	5	6	7	
Aragonite	0,16	0,05	0,05	0,05	0,04	0,018	0,018	0,28
Calcite	0,086	0,048	0,048	0,034	0,030	0,020	0,022	0,294
Dolomie	0,050	0,030	0,030	0,030	0,026	0,022	0,022	0,210
Calcite précipitée	0,048	0,040	0,038	0,034	0,030	0,024	0,020	0,244

1 g P_2O_5/l (A)

Carbonates	Nombre de percolations							Total
	1	2	3	4	5	6	7	
Aragonite	24,50	23,75	22,50	23,50	22,50	22,5	24,50	163,75
Calcite	25,00	21,25	21,25	21,25	25,00	25,00	24,50	163,25
Dolomie	22,50	23,75	23,75	22,50	23,75	25,00	21,25	162,50
Calcite précipitée	26,25	22,50	21,25	22,50	22,50	22,50	20,00	160,00

1 g Ca^{++}

(B)

Carbonates	Nombre de percolations							Total
	1	2	3	4	5	6	7	
Aragonite	0,018	0,040	0,022	0,018	0,030	0,026	0,026	0,178
Calcite	0,030	0,012	0,030	0,022	0,016	0,012	0,012	0,142
Dolomie	0,012	0,012	0,010	0,022	0,016	0,012	0,012	0,096
Calcite précipitée	0,022	0,016	0,016	0,016	0,014	0,016	0,016	0,110

5 g Ca^{++}

(B)

Carbonates	Nombre de percolations							Total
	1	2	3	4	5	6	7	
Aragonite	0,022	0,022	0,016	0,016	0,012	0,008	0,010	0,106
Calcite	0,020	0,020	0,016	0,012	0,026	0,010	0,010	0,104
Dolomie	0,020	0,010	0,010	0,012	0,006	0,006	0,006	0,070
Calcite précipitée	0,020	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,068

Pour une solution déterminée, on constate que les divers carbonates se comportent très sensiblement de la même façon quant à la solubilisation du calcium et à la fixation du phosphore. Pour cette dernière les écarts relatifs décroissent avec la concentration. La valeur maximum obtenue pour la solution à 100 mg/l concerne la dolomie et le carbonate précipité et n'atteint que 9 %. Elle tombe à 7 % et 2 % respectivement quand on considère les solutions à 500 mg et 1 g P_2O_5/l. Pour le calcium, les divergences d'un carbonate à l'autre sont un peu supérieures.

La rétention des ions phosphoriques croît très vite avec la concentration comme l'indique la figure 30 où sont portées en abscisses les concentrations des solutions, en ordonnées les quantités de phosphate fixé après traitement des solides par 350 ml de solution. Une seule courbe a été tracée, étant donné le groupement des divers points obtenus.

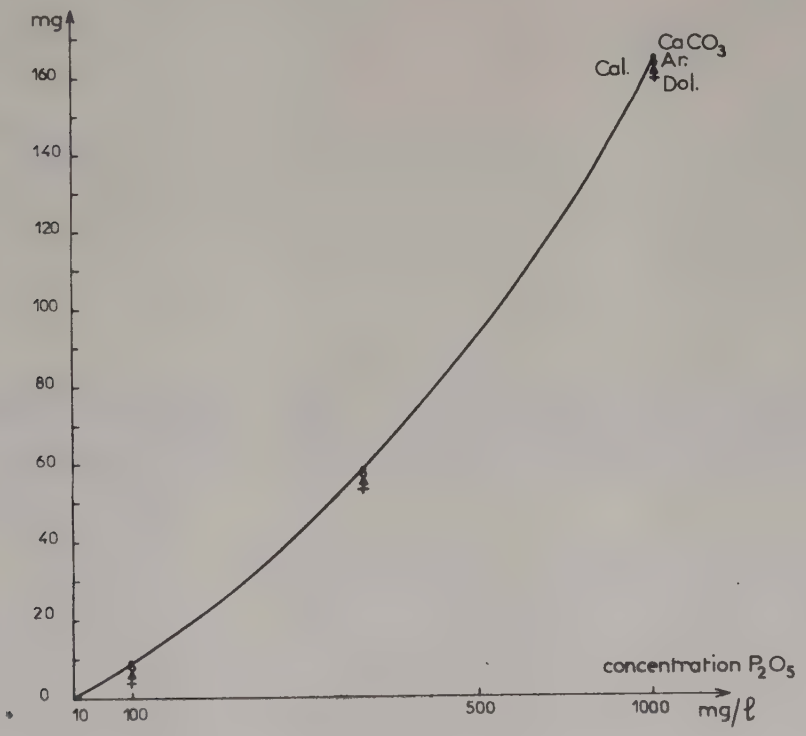


Fig. 30

De façon concomitante, les quantités de calcium libérées par les divers traitements décroissent quand la concentration des solutions augmente. Une solution à 5 g P_2O_5/l libéré en moyenne

toutes choses étant égales, environ un tiers de la quantité de calcium libéré par une solution à 100 mg P_2O_5/l. Les ions calcium sont donc mobilisés et une espèce insoluble se forme au cours de la percolation.

La comparaison des différents résultats est très nette sur la figure 31 où l'on a porté en abscisses les concentrations des solutions et en ordonnées les quantités totales de Ca et éventuellement Mg mises en solution par les divers échantillons après 7 percolations.

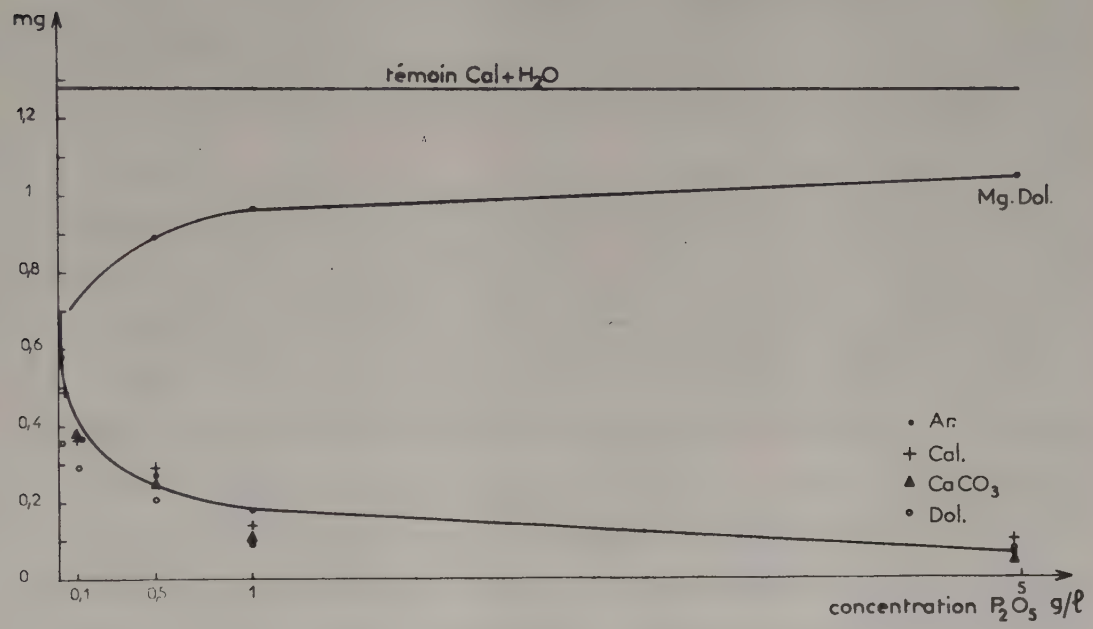


Fig. 31

Nous avons indiqué comme témoin la courbe déduite de nos mesures de solubilité de la calcite dans l'eau dans les mêmes conditions dont voici les résultats.

Témoins	1	2	3	4	5	6	7	TOTAL
CALCITE	0,330	0,194	0,150	0,168	0,146	0,136	0,146	1,278

La formation de phosphate de calcium riche en Ca est en outre attestée par l'étude du comportement de la dolomie. Les quantités

de magnésium mises en solution au cours de la percolation sont très supérieures à celles qu'on a trouvées pour le calcium. La valeur du rapport Mg^{++}/Ca^{++} = x dans les solutions phosphatées après percolation, présente des variations considérables.

TABLEAU XXXVI

Mg^{++}/Ca^{++} en fonction des concentrations

Concentration	Nombre de percolations						
	1	2	3	4	5	6	7
10 mg/l	1,4	1,8	2,5	2,4	1,5	2,4	2,3
100 mg/l	3,14	2,5	3,37	2	2,75	2,25	2,25
500 mg/l	3,6	5,17	4,3	4	4,2	4,7	4,1
1 g/l	13,75	17,5	14,5	5,9	6,5	8,7	8,7
5 g/l	9,8	12,5	21	12	26	22,5	15

Les deux solutions les plus diluées fournissent des valeurs assez peu différentes l'une de l'autre et sensiblement constantes pour toutes les fractions recueillies. Par contre pour les solutions à 1 g et 5 g P_2O_5/l les valeurs de x sont plus élevées et surtout varient selon que l'on considère les fractions recueillies au début ou à la fin de la percolation - x passe par un maximum deux ou trois heures après le début de l'expérience. Les solutions concentrées donnent donc une attaque plus importante du carbonate et la formation d'un phosphate de calcium insoluble présente la vitesse maximale deux ou trois heures après le début de la percolation.

Cependant si l'on compare les quantités de phosphate fixées et d'ions magnésium libéré on s'aperçoit que ces derniers doivent s'incorporer dans des espèces insolubles phosphatées. Celles-ci sont malheureusement amorphes et la formulation des phases ainsi formées est d'autant plus délicate. De plus, ces phosphates évoluent au cours du temps.

L'analyse radiocristallographique détecte la dolomie et

surtout $K_3CaH(PO_4)_2$ avec un peu de $CaHPO_4$. Le phosphate de magnésium est amorphe mais il peut évoluer par le traitement à l'eau. En effet après agitation avec la solution de phosphate dipotassique, la dolomie restante est lavée à l'alcool, séchée et remise en suspension dans de l'eau à raison de 2 g dans 25 cc. Le mélange est agité pendant 3/4 h puis la solution est filtrée et le traitement recommencé à nouveau. Après 6 expériences environ, le diagramme de poudre du solide récupéré montre à côté de celle de la dolomie, les raies de $Mg_3(PO_4)_2.4\ H_2O$. Ce phosphate trimétallique bien cristallisé est le résultat de l'évolution des phases amorphes formées par action de la solution phosphatée surle minéral initial.

Etude du pH

Les solutions de phosphate bipotassique possèdent un pH basique et nous avons examiné sa variation après percolation. Le tableau XXXVII donne les valeurs relatives aux diverses solutions employées et la courbe 32 permet d'apprécier l'évolution en fonction de la concentration.

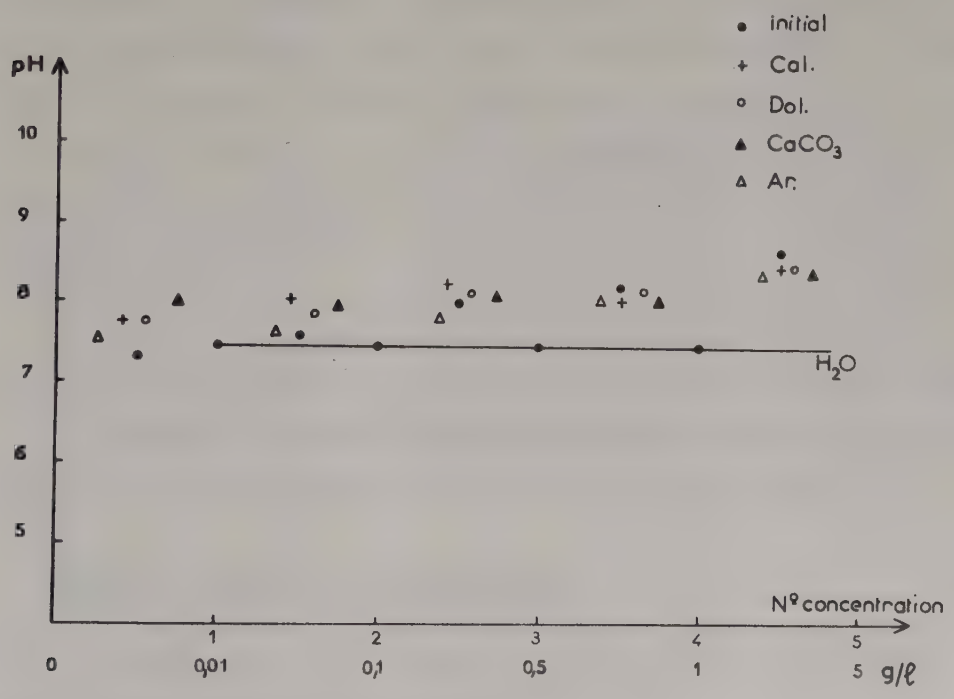


Fig. 32

TABLEAU XXXVII

Variation du pH des solutions

Carbonates	Concentration et pH initial des solution				
	10 µg	100 µg	500 µg	1 g	5 g/l
	7,32	7,56	8,0	8,12	8,62
Aragonite	7,68	7,52	7,80	8,02	8,38
Calcite	7,78	8,01	8,07	8,20	8,40
Dolomie	8,78	7,81	8,10	8,12	8,42
Calcite précipitée	7,98	8,00	8,02	8,10	8,39

Dans les mêmes conditions la valeur obtenue avec l'eau pure est 7,90. Si l'on compare ces résultats à ceux qui ont été obtenus avec des solutions de phosphate monopotassique, on constate en première approximation que les valeurs sont voisines dans les deux séries. Les deux solutions les plus concentrées présentent ici un pH initial supérieur à celui des solutions finales précédentes et la comparaison n'a pas de sens. Pour les solutions à 100 et 500 mg P_2O_5/l la dolomie se sépare des autres carbonates en donnant des valeurs nettement supérieures à celles qu'on a obtenues avec KH_2PO_4.

Contrairement aux observations précédentes, les courbes représentant en fonction de la concentration les pH initiaux et finaux, ont sensiblement la même allure et les écarts présentés par les carbonates les uns par rapport aux autres sont plus réduits.

Analyses radiocristallographiques

Elles ont été effectuées sur des échantillons très divers. Pour tous les carbonates ayant subi l'action de solutions dont la concentration est au plus égale à 5 g P_2O_5/l on ne détecte

que les raies du solide initial ; aucun phosphate n'apparaît.

Si on utilise des solutions plus concentrées (0,438 mole K_2HPO_4, 3 H_2O/1.) dans lesquelles on met le carbonate en suspension, il est possible de détecter de nouvelles phases.

Nous avons réalisé l'équilibre entre 5 g de carbonate et 50 cc de la solution phosphatée. Après 15 jours de réaction avec agitation occasionnelle, les solides, filtrés et rincés à l'acétone présentent les raies du carbonate de potassium et faiblement celles de $K_3CaH(PO_4)_2$. Si on lave très rapidement avec une très petite quantité d'eau (5 cc par exemple), K_2CO_3 disparaît et le phosphate double de potassium et calcium se distingue beaucoup plus nettement. Ces résultats se retrouvent pour tous les carbonates employés. Avec les calcaires, on peut observer aussi les raies de l'hydroxyapatite dont la recristallisation en présence d'eau est excessivement lente.

Si le lavage à l'eau est poursuivi, une évolution intervient, avec disparition très rapide du phosphate double et apparition dans le cas de la dolomie d'un phosphate trimagnésien qu'on ne détecte pas dans le solide initial.

Ce phosphate ne peut provenir que de l'évolution d'un sel amorphe de magnésium ou d'un sel double contenant du magnésium qui pourrait être analogue par exemple au produit décrit par Frazier (57).

Avec nos données, nous avons essayé de vérifier cette hypothèse. L'analyse d'un échantillon de dolomie traité par 50 cc d'une solution à 0,876 mole soit 199,72 g K_2HPO_4, 3 H_2O par litre, a donné les résultats suivants :

Mg %	5,06
Ca %	10,8
K %	19
PO_4 %	52
CO_2 %	6

Nous n'avons pas observé de dégagement de CO_2 et le solide résiduel débarrassé de la solution par un lavage rapide à l'eau distillée

pour éliminer la majeure partie de K_2CO_3 avait été traité à l'acétone puis séché sous vide.

Il s'agissait d'un échantillon ayant subi une attaque assez profonde comme en témoigne la teneur en carbonate qui représente la dolomie et les traces de carbonates de potassium incomplètement éliminées. La majeure partie du potassium est combinée comme phosphate double K_3CaHPO_4 et les ions phosphoriques se retrouvent aussi comme $CaHPO_4$, 2 H_2O, ces deux sels ayant été détectés aux rayons X. Nous avons essayé de rendre compte de l'analyse ci-dessus en supposant que le reste du phosphore se trouvait combiné comme phosphate de magnésium. Il n'est malheureusement pas possible de déterminer de façon absolue la composition de ce sel étant donné les erreurs d'analyse et le fait aussi qu'il est impossible de connaître toutes les phases qui ont pu se former au cours de l'expérience.

On peut considérer que notre échantillon , en simplifiant certainement sa composition, contient environ 8 % de dolomie résiduelle et 1 % de carbonate de potassium. Le phosphate double de calcium et potassium forme près de la moitié du solide et la teneur en phosphate bicalcique voisine de 12 à 15 % s'accorde avec la faible intensité des raies de ce sel dans le diagramme de rayons X. Le phosphate de magnésium amorphe, calculé comme $MgHPO_4$, 2 H_2O serait en proportion sensiblement double de celle du bicalcique. Quoi qu'il en soit, les teneurs de l'échantillon en ses divers ions ne peuvent s'expliquer par la seule présence de la dolomie et de phosphates de calcium plus ou moins complexes. Il est absolument nécessaire de faire intervenir un phosphate de magnésium amorphe pour rendre compte de la rétention des ions phosphoriques.

L'action des solutions de K_2HPO_4 sur les carbonates peut donc donner un phosphate double de potassium et calcium selon :

$$K_2HPO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaHPO_4 + K_2CO_3$$

$$3\,K_2HPO_4 + CaCO_3 + CaHPO_4 \rightarrow 2\,K_3CaH(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O$$

soit globalement :

$$4\ K_2HPO_4 + 2\ CaCO_3 \rightarrow 2\ K_3CaH(PO_4)_2 + K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Le CO_2 ne se dégage pas dans le cas des solutions diluées, la quantité peut en être trop faible ou bien il peut réagir en donnant l'hydrogèno-carbonate de potassium dans le domaine de pH qu'atteignent beaucoup de nos solutions après percolation.

Dans son travail, Arvieu (33) admettait la formation du phosphate bicalcique à partir de KH_2PO_4 mais ne constatait pas l'intervention d'une réaction entre K_2HPO_4 et $CaCO_3$. Il justifiait son point de vue par l'absence de dégagement de CO_2. On peut cependant remarquer qu'il opérait avec 0,5 millimole de phosphate agité pendant 50 heures dans une suspension de $CaCO_3$ préparée à partir d'eau dégazée. Si l'on admet le mécanisme réactionnel indiqué plus haut, le rapport du CO_2 dégagé au phosphate dipotassique mis en oeuvre est égal à un quart en supposant que la transformation soit complète, ce n'est d'ailleurs probablement pas le cas dans les expériences d'Arvieu étant donné la faible concentration des solutions en phosphate (10 millimoles/l). Dans ces conditions, il se libère au maximum 2,8 cc de CO_2. Aucun dégagement ne peut se manifester car à 30° la solubilité de CO_2 dans l'eau pure est encore de 640 cc/l. Même si la force ionique de la solution intervient pour diminuer le volume de gaz nécessaire à la saturation, la quantité qui en est libérée est beaucoup trop faible pour qu'elle apparaisse surtout si l'on considère la durée des expériences.

Nos résultats confirment qu'une réaction se produit entre $CaCO_3$ et les solutions de K_2HPO_4 avec formation de $K_3CaH(PO_4)_2$. Ce sel est relativement peu stable. Si on le place dans l'eau pure ou dans des solutions acides, il se transforme en hydroxylapatite pseudoamorphe,

$$3\left[CaH(PO_4)_2\right]^{\equiv} + H^+ + 7\ CaCO_3 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4\ CO_3^{=} + 3\ CO_2 + H_2O$$

Cette phase ne cristallise que très lentement et les diagrammes de poudre ne la détectent que dans certaines conditions.

Dans le cas de la dolomie, les diagrammes Debye-Scherrer ne détectent aucun dérivé du magnésium. Il se forme cependant un

phosphate qui par évolution en présence d'eau abandonne du phosphate trimagnésien trihydraté. Selon le mécanisme le plus simple, l'action de K_2HPO_4 donnerait les deux phosphates bimétalliques et, par rétrogradation en présence de la dolomie en excès, on obtiendrait le phosphate neutre. L'ensemble des réactions mettant en jeu les sels de calcium et de magnésium pourrait s'écrire :

1) $2\ MgCa(CO_3) + 4\ K_2HPO_4 \rightarrow 2\ CaHPO_4 + 2\ MgHPO_4 + 4\ K_2CO_3$

2) $2\ CaHPO_4 + 6\ K_2HPO_4 + 2\ MgCa(CO_3)_2 \rightarrow 4\ K_3CaH(PO_4)_2 + 2\ CO_2 + 2\ H_2O + 2\ MgCO_3$

3) $2\ CaHPO_4 + 2\ K_2HPO_4 + K_2CO_3 \rightarrow 2\ CaK_3H(PO_4)_2 + CO_2 + H_2O$

4) $2\ MgHPO_4 + MgCO_3 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + H_2O + CO_2$

Nous n'avons en effet jamais détecté de sels doubles de potassium et magnésium. Les carbonates sont facilement solubles et le phosphate s'obtient surtout par voie sèche.

La faible teneur en ions magnésium des solutions de K_2HPO_4 qui ont percolé la dolomie peut s'expliquer par la solubilité relative du phosphate de magnésium tandis que les ions calcium sont mobilisés par la formation selon (2) du phosphate double de calcium et potassium. La rétrogradation partielle du phosphate s'obtient par attaque de la dolomie avec libération d'une quantité supplémentaire d'ions magnésium.

VI.- CONCLUSION

L'action des solutions de phosphate bipotassique sur les carbonates s'écarte de celle des solutions de phosphate monopotassique à cause de la valeur plus élevée du pH. On n'observe pratiquement pas de dégagement de CO_2 et les résultats des expériences

quant à l'influence des différents facteurs sont sensiblement les mêmes qu'au chapitre précédent. Les espèces formées sont essentiellement les mêmes : phosphate bicalcique et phosphate double de calcium et potassium.

CHAPITRE VII

ETUDE DE PHOSPHATES DOUBLES

Si les travaux sur les phosphates de calcium sont extrêmement nombreux, certains sels doubles ont été décrits assez récemment et sont encore peu ou mal connus, c'est pourquoi nous avons consacré ce dernier chapitre à l'étude de quelques propriétés des sels détectés dans ce travail.

I.- LES PHOSPHATES DOUBLES DE POTASSIUM ET CALCIUM

Trois sels de cette sorte sont connus :

$KCaPO_4$ qui a été obtenu et étudié par voie sèche et à haute température (60), (61).

$KCa_2H_7(PO_4)_4,2H_2O$. Se basant sur les travaux de Flatt, Brunisholz et Hotz (1), (49) qui avaient étudié le système $Ca-NH_3-P_2O_5-H_2O$ et détecté un phosphate double formulé

$Ca_9(NH_4)_4H_{32}(PO_4)_{18},10\ H_2O$ Brown et collaborateurs (51) ont montré qu'il existe un phosphate double de potassium et calcium. Ce sel présente des analogies structurales avec le phosphate monocalcique. D'après l'étude cristallographique qu'ils en ont faite, Brown et collaborateurs (50) lui ont donné la formule $KCa_2H_7(PO_4)_4,2\ H_2O$; il peut être considéré comme formé de phosphate monopotassique, mono et bicalcique.

$K_3CaH(PO_4)_2$ Ce sel est connu depuis une dizaine d'années. Il a été signalé par Frazier et ses collaborateurs qui l'obtenaient par précipitation en milieu alcalin (KOH) à partir de phosphate dipotassique et d'acétate de calcium. Il cristallise anhydre et l'examen aux rayons X a montré qu'il s'agissait d'un phosphate isotype de $MgNa_3H(PO_4)_2$ connu depuis longtemps (67).

Nous avons détecté ce composé et le diagramme de poudre concorde avec celui de Frazier quant à la position des raies mais pas toujours quant à leur intensité.

II.- MODE OPERATOIRE

Nous avons étudié l'évolution de ce sel dans diverses conditions. On agitait 500 mg de phosphate avec 100 ml de solution et après une heure d'agitation la solution était filtrée puis analysée. Nous avons employé :

- des solutions d'acétate d'ammonium ajoutées, à des valeurs de pH comprises entre 5 et 9 grâce à l'excès d'acide ou de base.

- des solutions diluées d'acide nitrique dont le pH variait de 1 à 4.

- l'eau pure.

La solubilité croît avec l'acidité de la solution et le résidu solide subit une évolution que nous avons étudiée par l'analyse radiocristallographique.

Le tableau XXXVIII indique pour chaque expérience le pourcentage du phosphate initial passé en solution, le pH initial et final de la solution.

TABLEAU XXXVIII

Solution	Acétate d'ammonium					Acide nitrique				H_2O
pH initial	9	8	7	6	5	4	3	2	1	5,62
pH final	8,94	8,09	7,47	6,30	5,10	9,58	9,64	7,26	1,09	9,90
Pourcentage de $K_3CaH(PO_4)_2$ soluble	66,4	68,3	74	83,7	100	4,5	14,5	68,4	100	4,1

Dans le cas de dissolution partielle, le corps de fond est constitué de phosphate initial mais celui-ci disparaît en trois heures environ (20 pour les solutions nitriques diluées) et cède la place à un solide amorphe dont la recristallisation extrêmement lente donne en un mois environ de l'hydroxylapatite.

Dans le cas de la solution nitrique à pH initial égal 1, l'évaporation de la solution obtenue précipite un mélange de KNO_3 et du phosphate double acide $KCa_2H_7(PO_4)_4, 2\ H_2O$ de Brown et collaborateurs.

D'autre part, comme nous l'avons déjà dit, on ne connait rien sur l'évolution des sels doubles dans les sols. Nous avons réalisé quelques expériences afin d'examiner si en milieu concentré des réaction nouvelles autres que l'évolution vers l'hydroxylapatite intervenaient.

Des ensembles, résultant de l'action sur $CaCO_3$ de solutions de phosphates mono-potassiques, dont nous avons vu, (chapitre V), qu'ils donnent partiellement $K_3CaH(PO_4)_2$, ont été soumis à une dilution par 50 ml d'eau avec agitation pendant trois jours. Une portion du solide lavé à l'alcool puis séché a été examinée aux rayons X. Après décantation du liquide des ensembles, la bouillie additionnée

de 5 ml d'eau a été ensuite déshydratée par évaporation à 20°C. Après une semaine de repos l'opération est répétée et cela six fois de suite. Le résidu final est identifié par son diagramme de poudre.

Le produit lavé à l'alcool contient du phosphate bicalcique. Le résidu final n'en contient plus mais seulement de l'hydroxylapatite qui cristallise lentement. La présence de phosphate de potassium entraîne donc transitoirement seulement la formation d'un sel double qui au cours des alternances de dessication et d'humidification se transforme peu à peu en une phase insoluble exempte de potassium. Ces phénomènes évolutifs ont été étudiés pour les phases purement calciques par de nombreux auteurs comme Sanfourche (51)(52), Montel (31) et Wallaeys (64). D'autre part Denk et Christensen (65) ont étudié la phase solide obtenue quand on ajouté KOH à $CaCO_3$ en présence d'un excès de KH_2PO_4. Ils ont trouvé une précipitation de phosphate bicalcique qui se transforme progressivement en hydroxylapatite. Eanes et collaborateurs (66) ont étudié les phases intermédiaires dans les précipitations de l'hydroxylapatite, mais ils ont trouvé que la phase solide initiale était non cristallisée et que le rapport Ca/PO_4 était proche de 1,5.

Si l'on compare les découvertes de Denk (65) avec celles de Eanes (66), on constate que ceux-là ont utilisé une solution avec un excès de phosphore et que ceux-ci ont utilisé une solution avec un excès de calcium, ce qui est plus intéressant du point de vue agronomique.

III.- LES PHOSPHATES DOUBLES DE POTASSIUM ET MAGNESIUM

Nous avons indiqué au chapitre précédent que l'évolution des produits obtenus par action d'une solution de phosphate bipotassique sur la dolomie aboutissait au phosphate trimagnésien. Il était difficile de connaître le mécanisme de cette formation car la phase primaire était amorphe et nous avons envisagé l'hypothèse de l'existence d'un phosphate double contenant du magnésium par analogie avec l'intervention d'un sel de potassium et calcium.

En dehors des travaux sur ce dernier type de phosphates, presque rien jusqu'ici n'a été publié sur les phosphates doubles con-

tenant K et Mg. Nous avons parlé plus haut de $Na_3MgH(PO_4)_2$ décrit par Bassett (67) et signalé par Frazier (57) mais le seul phosphate double de potassium et magnésium connu est $KMgPO_4$ (58). Rose l'a obtenu par voie sèche et on connaît aussi un hexahydrate préparé à partir de l'acide phosphorique. Nous avons examiné si un autre phosphate double ne pouvait intervenir dans les conditions où nous avons effectué nos expériences, afin de vérifier notre hypothèse.

IV.- PREPARATION

La synthèse a été tentée de cinq manières différentes.

1.- Action du phosphate bipotassique sur l'acétate de magnésium en présence de potasse. C'est la méthode de Frazier transposée au composé magnésien en gardant les mêmes proportions des réactifs soit $K_2HPO_4,3\ H_2O$: 150,68 g - KOH : 10 g - acétate de magnésium : 42,60 g - eau 194 ml.

Le système agité pendant l'addition des réactifs est laissé à reposer pendant trois heures. Il abandonne un gel peu visqueux qu'on filtre, rince rapidement et sèche après lavage à l'acétone. Le produit est parfaitement amorphe.

2.- Préparation identique à la précédente mais sans potasse.

On obtient un gel plus visqueux qui est aussi parfaitement amorphe. Si on laisse repose l'ensemble, on observe après quelques jours une cristallisation de phosphate monopotassique.

3.- Action du phosphate bipotassique sur le carbonate basique de magnésium en présence de potasse.

Le mode opératoire est toujours le même et nous avons utilisé la même quantité de phosphate que ci-dessus pour 23,85 g de carbonate et 144 ml d'eau.

4.- Préparation identique à la précédente mais sans potasse.

Ces deux méthodes donnent les mêmes résultats. On obtient un phosphate bien cristallisé.

5.- Nous avons aussi utilisé l'action du phosphate monopotassique sur le carbonate de magnésium mais on obtient des résultats très différents des précédents et la formation notamment de $MgHPO_4,6\ H_2O$. Nous avons donc étudié seulement les résultats des quatre premières méthodes.

V.- EVOLUTION DES GELS

Les gels obtenus à partir de l'acétate de magnésium ne cristallisent pas au sein de la solution mère. Nous avons vérifié leur caractère amorphe après trente cinq jours de repos. Par contre si on les place dans l'eau, une évolution rapide se produit et on recueille en trois heures environ un solide bien cristallisé dont le diagramme de poudre est identique à celui des produits obtenus à partir du carbonate de magnésium. Voici les caractéristiques de ce diagramme.

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
5,84	f	2,371	m
5,534	m	2,321	m
4,583	m	2,238	m
4,240	TF	2,106	f
4,104	F	2,040	f
3,424	m	1,996	m
3,255	F	1,947	m
2,976	f	1,853	m
2,893	TF	1,789	m
2,771	F	1,773	m
2,690	F	1,733	m
2,636	F	1,718	m
2,506	m		

Cet ensemble de raies ne peut s'expliquer par les diagrammes déjà connus des divers phosphates de potassium ou de magnésium. Il s'agit donc d'une phase non encore identifiée par son diagramme

de poudre.

L'étude approfondie a été menée avec des produits préparés selon la méthode n° 3 lavés rapidement à l'eau, rincés à l'acétone et séchés à l'air à 20-30°C.

L'analyse chimique donne les résultats bruts suivants :

$$\% PO_4 = 36,80$$

$$\% Mg = 8,05$$

$$\% K^- = 14,40$$

ce qui donne pour les proportions relatives des ions :

$$\frac{K}{Mg} = 1,12 \qquad \frac{K}{PO_4} = 0,97 \qquad \frac{Mg}{PO_4} = 0,87$$

Compte tenu de ces valeurs, la différence à 100 donne donc une teneur de 40,7 % environ pour l'eau d'hydratation et les hydrogènes acides des ions phosphates.

Si l'on compare avec les résultats calculés pour $KMgPO_4,6\,H_2O$ de Schröcker et Violet (58) : K = 14,6 %, Mg = 9, 1 %, PO_4 = 35,71 % H_2O = 40,6 % on s'aperçoit que nos valeurs sont très voisines de celles-ci. Il s'agit donc du même sel sur lequel aucun travail ne semble avoir été publié depuis 1883.

VI.- STABILITE THERMIQUE

Elle a été étudiée par analyse thermogravimétrique avec des échantillons de 100 mg chauffés à raison de 50° ou 125°C/h. Les résultats sont schématisés par la figure 33.

La décomposition intervient dès 60°C et après une accélération importante ralentit vers 120°C pour s'achever à 410°C. Aucune évolution n'intervient ensuite jusqu'à 1250°C. La perte de masse représente 40,5 % de celle de l'échantillon et rend compte du départ de l'eau d'hydratation. Le produit final est caractérisé par le diagramme de poudre ci-dessous.

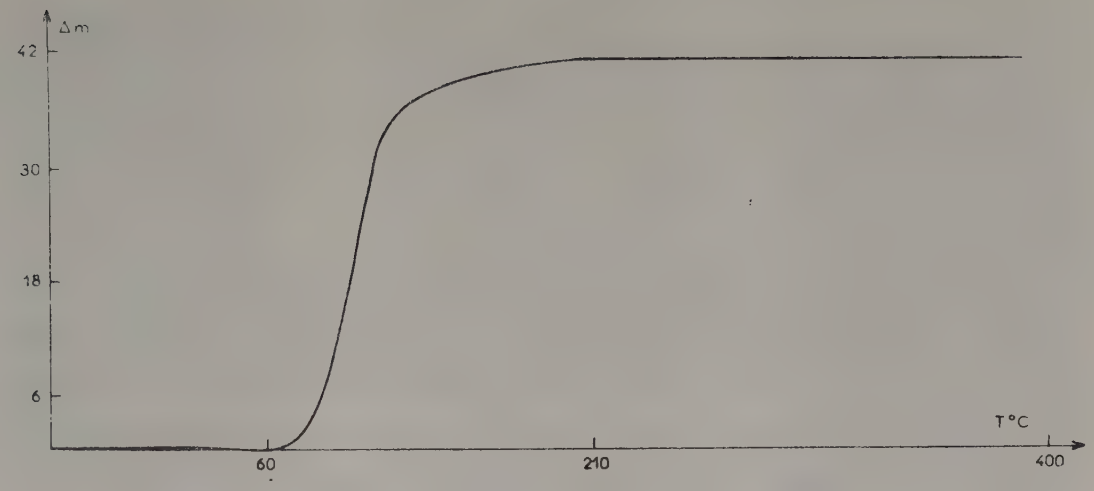


Fig. 33

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,320	f	2,273	f
4,491	f	2,230	f
4,246	F	2,137	m
4,082	f	2,099	m
3,822	f	1,961	tf
3,615	tf	1,931	m
3,240	F	1,897	f
3,172	F	1,857	m
3,102	TF	1,797	tf
3,055	F	1,773	tf
2,928	f	1,733	f
2,728	f	1,689	f
2,672	m	1,654	tf
2,533	F	1,634	tf
2,459	f	1,598	tf
2,405	m	1,586	tf

Il s'agit du phosphate $KMgPO_4$ dont les résultats d'analyse concordent avec les valeurs calculées.

	Trouvé	Calculé $KMgPO_4$
% K	24,30	24,6
% Mg	14	15,3
% PO_4	61,53	60

L'évolution thermique de l'hydrate initial a lieu par l'intermédiaire d'une phase amorphe qu'on obtient par chauffage du sel à l'air vers 100-110°C. Un échantillon obtenu à 105°C a donné les résultats d'analyse suivants : K = 21,80, Mg : 12,22, PO_4 = 53,52. Il s'agit d'un sel en cours de déshydratation dans lequel les rapports $\frac{K}{Mg}$, $\frac{K}{PO_4}$ et $\frac{Mg}{PO_4}$ ont pour valeurs respectives 1,11 - 0,99 et 0,89 pratiquement identiques à celles qui ont été indiquées plus haut. La perte des molécules d'eau provoque la destruction du réseau et la cristallisation du sel anhydre ne se produit qu'à température plus élevée après apport d'une énergie thermique suffisante.

Vers 350° on recueille un produit cristallisé mais son diagramme de poudre est différent de celui qu'on obtient à 1200°C.

d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o
6,210	m	2,067	m
4,548	m	2,012	m
4,277	F	1,931	m
4,018	F	1,893	m
3,189	F	1,765	f
3,102	TF	1,679	F
3,000	tf	1,601	F
2,837	m	1,531	f
2,708	m	1,519	f
2,627	TF	1,463	f
2,411	m	1,428	f
2,279	tf	1,421	f
2,203	m	1,251	f
2,184	f	1,212	f
2,137	m	1,186	f

Fig. 34

Le Phosphate double de magnésium et de potassium à :

(1) 30° - (2) 105° - (3) 400°

(4) 1250° - (5) phosphate de Rose

Comme il n'y a pratiquement plus de variation de masse entre ces deux températures il s'agit probablement d'une variété de phosphate qui évolue ensuite lentement en fonction de la température pour donner à 1000-1200°C le sel de Rose. Nous l'avons préparé par voie sèche à partir de pyrophosphate de magnésium et carbonate de potassium. Les deux diagrammes de poudre concordent comme le montre la figure 34 sur laquelle nous avons rassemblé les clichés correspondant à toutes les phases que nous venons d'indiquer.

Signalons encore que la phase amorphe placée dans l'eau, regénère l'hexahydrate tandis que le sel calciné à 740°C reste stable et ne se réhydrate pas.

Nous avons enregistré les spectres infrarouges de ces divers produits. La figure 35 représente entre 300 et 4000 cm^{-1} les spectres de l'hexahydrate (1), du sel amorphe (2) et des produits obtenus par chauffage à 340-750°C et 1250°C (3, 4 et 5).

On remarque les étroites analogies que présentent entre eux les deux premiers spectres d'une part, les trois derniers d'autre part.

Les bandes de l'eau vers 3200 et 1600 cm^{-1} s'affaiblissement et ont disparu totalement pour le produit chauffé à 340°C.

Les bandes de l'ion phosphate ν_3 vers 1050 cm^{-1} et ν_4 vers 600 cm^{-1} se résolvent dans les produits déshydratés en un système de bandes plus fines. On peut remarquer l'évolution au cours de la déshydratation en comparant entre 300 et 600 cm^{-1} les trois derniers spectres. Dix bandes étroites d'absorption interviennent dans ce domaine et leur netteté croît avec la température de chauffage. Ceci pourrait s'expliquer par une évolution assez lente à partir de la phase amorphe et par la reconstitution d'un nouveau réseau qui ne s'achève qu'à haute température.

Bien que nous n'ayons pas essayé des méthodes de préparation très diverses, il ne semble pas qu'il puisse exister de phosphate double de potassium et de magnésium avec d'autres rapports ioniques que celui de Rose, décrit dès 1849 et que nous venons d'obtenir hydraté par réaction entre solutions salines.

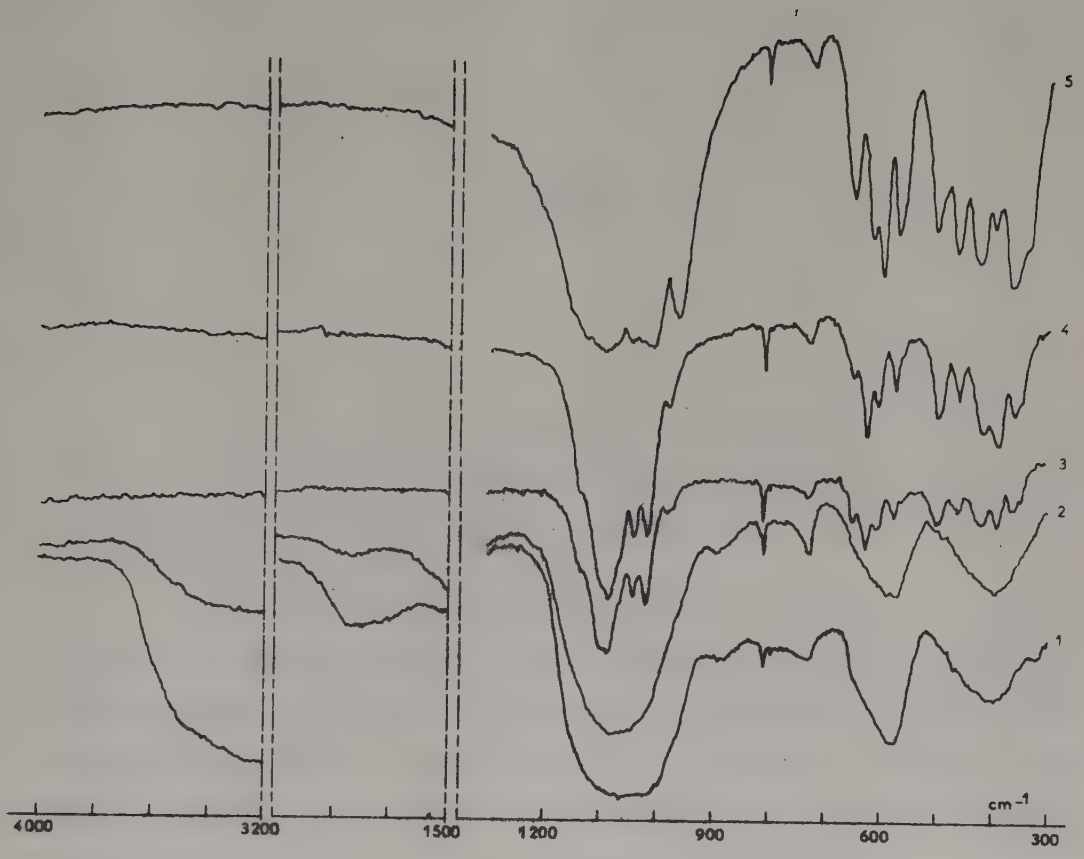


Fig. 35

1 = 30°C

2 = 105°C

3 = 340°C

4 = 750°C

5 = 1250°C

CONCLUSION

Nous nous étions proposés dans ce travail d'étudier l'interaction entre les ions phosphoriques et les carbonates des sols calcaires qui est une des bases de l'évolution et de l'action des engrais phosphatés dans les sols.

Dans une première partie nous avons examiné et caractérisé quelques échantillons de terre provenant du pourtour du bassin méditerranéen. Nous avons montré que tous ces sols renferment des carbonates dans toutes leurs fractions - même dans les plus fines pour lesquelles leur grande surface peut être une cause de réactivité particulière.

Nous avons mis en évidence et caractérisé par les rayons X les espèces minéralogiques suivantes : calcite, dolomie et aragonite (montmorillonite, kaolinite, attapulgite, chlorite et illite).

La deuxième partie de notre travail concerne l'interaction entre les diverses espèces minéralogiques fondamentales constituant les roches calcaires et des solutions de phosphates mono ou bipotassiques. Nous avons employé deux méthodes de travail : mise en équilibre du solide en présence de la solution et percolation de celles-ci au travers d'une colonne de carbonate dispersé dans des grains de silice.

Avec les solutions de phosphate monopotassique, les équilibres solide-solution montrent que même à très faible concentra-

dans toutes ces expériences et à la différence du phosphate monopotassique le sel bipotassique donne des phosphates plus insolubles. Les études radiocristallographiques révèlent la présence de deux mêmes sels que précédemment.

Dans le cas de la dolomie il se forme un composé amorphe contenant du magnésium dont l'évolution en présence d'eau libère $Mg_3(PO_4)_2$. Le dernier chapitre a donc été consacré à l'étude de phosphates doubles de potassium et calcium ou magnésium.

Nous avons préparé $K_3CaH(PO_4)_2$ et examiné sa solubilité dans diverses conditions. En milieu acide notamment il donne $KCa_2H_7(PO_4)_4$, $2\ H_2O$.

Nous avons aussi essayé de préparer un phosphate double de potassium et magnésium par voie aqueuse. Nous avons obtenu, selon le mode opératoire, des cristaux d'un hydrate ou un gel amorphe susceptible de cristalliser en donnant ce même sel. Son étude chimique et thermogravimétrique a permis de le définir et d'obtenir le produit anhydre. Les phases ont été caractérisées par leur diagramme Debye-Scherrer. Il s'agit du phosphate $KMgPO_4$ et de son hydrate pour lesquels on ne connaît que des travaux très anciens et que nous avons donc préparés par une méthode nouvelle.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. FLATT, G. BRUNISHOLZ et S. CHAPUIS-GOTTREUX, 1951, Helv. Chim. Acta, 34, 884.

(2) P. PASCAL, 1952, Chimie Générale. T. IV p. 20. Masson, Paris.

(3) J.B. HEMWALL, 1967, Adv. Agr., 9-95, III.

(4) P. SASPORTES, Thèse, Nancy 1968.

(5) R. BLANCHET, 1960, Ann. Agron. 11, 55-74.

(6) S.R. OLSEN, F.S. WATANBLE et C.V. COLET, 1960, Soil. Scienc. 11-51 p. 397-403.

(7) R. CHAMINADE, 1952, Ann. Agron. p. 77.

(8) G.F. GRIFFIN et W.J. HANNA, 1957, Soil. Scienc., Vol. 103 n° 3, p. 202-208.

(9) R. STRELING,OLSEN FRANK, WATANAHE, R. HARLOD, COSPER W.E. LARSON et L.B. NELSON, 1954, Soil. Scien. 78, 141-151.

(10) Mme GEORGE FABRY, 1951, Agrokemia es Talajtan Tome 1, n° 1.

(11) P. ARAMBARRI, 1966, Bull. docum. n° 45, p. 10-15.

(12) S. LARSEN et A.E. WIDDOWSON, 1970, J. Soil Scien. Vol. 21 n° 2, p. 264-267.

(13) M.D. FRANCIS, 1965, Ann. N.Y. Acad. Sci., 131, p. 694-712.

(14) GOLDSZTAUB, S. HENIN, R. WEY, 1954, Clay. Min. Bull., 2, p. 162.

(15) G. BARBIER et J. CHABANNES, 1949, Ann. Agr. 19, p. 343-374.

(16) J.K. SYERS, J.T. MURDOCK et J.D.H. WILLIAMS, 1970, Vol. 1, n° 1.

(17) D. MALJADI, M. POSNER, J.P. QUIRK, 1966, J. Soil. Sci., 17, 212.

(18) G. BARBIER, J. CHABANNE et M. DURROUX, 1948, Ann. Agr., 18, 522.

(19) G. BARBIER, et A. MARQUIS, 1944, Ann. Agr., 14, p. 409.

(20) S. CECCONI et G. RISTORI, Agrochimica, 1964, 8, 362.

(21) V. SCHOEN, G. BARBIER et S. HENIN, 1954, Ann. Agr., n° 4, 441.

(22) S. LARSEN, D.J. PORTOU et I.L. SVNSSON, 1963, Nature, 197, 317.

(23) P. BOISCHOT et HEBERT, 1948, Ann. Agr., p. 426.

(24) P. BOISCHOT et CHABANNE, 1948, C.R. Acad. Sc., T. 229, p. 596.

(25) V.R. DEITZ, H.M. ROOTAR et F.G. CARPENTER, 1964, J. Colloid. Sci., 19, 87-101.

(26) R. BLANCHET, C. CROUZET, R. STUDER et C. CHAUMONT, 1963, C.R.Ac. Agr., 49, 305.

(27) J.S. CLARK et R.C. TURNER, 1965, Can. J. Chem., 33, 665.

(28) P. BOISCHOT, 1934, Ann. Agr., p. 77.

(29) E. RADET, 1962, Bull. A.F.E.S. 287-305.

(30) A.P. CONESA, 1969, Ann. Agr., 20(3), 225-244.

(31) G. MONTEL, 1956, Thèse, Paris.

(32) J. HAGIN et A. HAPAS, 1962, Nature, 193, 1211.

(33) J. ARVIEU, 1967, D.E.S., Faculté Sciences, Nice.

(34) C.C. WEIR et R.S. SOPER, 1964, J. Soil. Sci., Vol. 14, 256.

(35) A. FATHI et A. RAMY, 1971, J. Soil. Sci., Vol. 22, n° 2.

(36) S. LARSEN, 1967, Adv. Agr., Vol. 19,

(37) O. TALIBUDEEN et P. ARAMBARRI, 1964, J. Agr. Sci., 62, 93.

(38) P. BOISCHOT, M. COPPEN et J. HEBERT, 1949, Ann. Agr. n° 1, 103-112.

(39) R. WEY, 1956, Ann. Agr., n° 1, p. 1-62.

(40) Classification des sols. Edition 1967, travaux C.P.C.S. 1963-1967.

(41) G. JORET, et J. HEBERT, 1965, Ann. Agr. 233-299.

(42) A. DEMOLON, Dynamique du sol, 1960, p. 167.

(43) G. BRUNTON, 1955, Amer. min. 40, p. 124-126.

(44) B. DABIN, Pédologie, Vol. III, fasc. 4, 1965, p. 335-337.

(45) H. STRUNG, 1957, Mineralogische tabellen

(46) W.R. DEER, HOWIE et ZUSSMAN, 1962, Rock Forming minéral pages 229, 255, 278, 294, 305, 315.

(47) P. PASCAL, 1958, Tome IV, p. 514-529.

(48) Janine ESTEOULE-CHOUX, 1967, Extrait du Bulletin de la S.G.M. de Bretagne (nouvelle série 1969).

(49) R. FLATT, G. BRUNISHOLZ et HOLZ, 1956, Helv. Chim. Acta, 39, 1406.

(50) W.E. BROWN, J.P. SMITH, J.R. LEHR et A.W. FRAZIER, 1958, J. Phys. Chem., 62, 625-667.

(51) A. SANFOURCHE et J. HENRY, 1932, C.R. Acad. Sci., 194, p. 1940.

(52) A. SANFOURCHE et J. HENRY, 1933, Bull. Soc. Chim. Fr., 1210.

(53) G. MONTEL, 1953, Bull. Soc. Chim. Fr., 506.

(54) A. CAROZZI, Pétrographie des Roches sédimentaires, Edition du Griffon, Neuchatel, (Suisse), 1953).

(55) A. SANFOURCHE, 1947, Les engrais phosphatés, Paris, Dunod.

(56) N.M. STRAKHOV, Méthodes d'étude des Roches sédimentaires, Moscou, 1957, Tome 1.

(57) A.W. FRAZIER, J.P. SMITH, J.R. LEHR et W.E. BROWN, 1962, Inorg. Chim. Vol. 1, n° 4, p. 949-951.

(58) P. PASCAL, Tome IV, p. 274.

(59) E.R. KREIDLER et F.A. HUMMEL, 1967, Inorg. Chim. Vol. 6 n° 3, 524-528.

(60) M.A. BREDIG, 1942, J. Phys. Chem., p. 746-747.

(61) P. PASCAL, Tome IV, p. 474.

(62) DU FRESNE et ROY, 1961, Cosmoch. Acta, 198.

(63) ANDOD, 1958, Bull. Soc. Japan, 31, p. 201-205.

(64) WALLAEYS, Thèse, Paris, 1951.

(65) G. DENK et H. CHRISTENSEN, 1962, Techn. Hochschole, Kalsruh, Ger. ann. 653, 18-22.

(66) E.D. EANES, I.H. GILLESSEN et A.S. POSNER, 1965, Nature, 205, 365-367.

(67) H. BASSETT et W.L. BEDWELL, 1933, J. Chem. Soc. 877.

(68) SWANSON et FUYAT, 1953, NBS circular 539, Vol. II, 51.

(69) F.A.M. de HAAN, 1966, Bull. de Doc. n° 45, p. 2-8.

(70) G. CHARLOT, L'analyse qualitative et les réactions en solution Masson et Cie, Paris, p. 131-139 et 322-326.

VU :

Le Président de la Thèse

VU :

Le Directeur de Thèse

VU et APPROUVE

RENNES, le 9 Mai 1973

P/ Le Directeur de l'U.E.R. "Structure et Propriétés de la Matière"

le Directeur-adjoint,

J. HEINNEL.

VU et PERMIS D'IMPRIMER N° 117C

RENNES, le 17 Mai 1973

Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD.